

Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Studijní program: B3107 Textil

Studijní obor: 3107R007 Textilní marketing a technologie

Katedra textilních technologií

Syntéza uhlíkových nanočástic na speciálních substrátech

Synthesis of carbon nanoparticles on special substrates

Robert Jansta

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Košťáková

Rozsah práce:

Počet stran textu: 44

Počet obrázků: 45

Počet tabulek: 3

Počet stran příloh: 4

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Robert JANSTA**
Osobní číslo: **T08000441**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Textilní marketing**
Název tématu: **Syntéza uhlíkových nanočástic na speciálních substrátech**
Zadávající katedra: **Katedra netkaných textilií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou syntézy uhlíkových nanomateriálů respektive uhlíkových nanotrubic.
2. Vypracujte rešerši vztahující se k problematice syntézy uhlíkových nanomateriálů (nanotrubic) na speciálních substrátech určených k filtraci.
3. Navrhněte vhodný postup syntézy uhlíkových nanomateriálů (nanotrubic) pomocí laboratorní CVD metody na vhodném substrátu s ohledem na jeho potenciální využití ve filtraci.
4. Testujte a zhodnoťte vyrobené materiály zejména s ohledem na jejich strukturu a rovnoměrnost rozložení na substrátu; popište své návrhy na další výzkum v této oblasti.


Rozsah grafických prací: 10
Rozsah pracovní zprávy: 50
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:


1. Bhushan, B.: Handbook of Nanotechnology, Springer 2004, ISBN 3-540-01218-4
2. Park, S., J., Lee, D., G.: Performance improvement of micron-sized fibrous metal filters by direct growth of carbon nanotubes, Carbon, Vol. 44, pg.1930-1935, 2006
3. Baddour, C.,E., et al: A simple thermal CVD method for carbon nanotube synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst, Carbon, Vol 47, pg. 313-347, 2008

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Košťáková
Katedra netkaných textilií
Konzultant bakalářské práce: Ing. Jan Grégr
Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: 27. října 2010
Termín odevzdání bakalářské práce: 2. května 2011


prof. RNDr. Aleš Linka, CSc.
děkan




doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. listopadu 2010

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená bakalářská práce je původní a zpracoval jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním bakalářské práce v Univerzitní knihovně TUL. Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že souhlasím s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci dne 12. 5. 2011

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji paní ing. Evě Košťákové za veškeré rady a pomoc, kterou mi poskytla při realizaci této bakalářské práce. Dále děkuji panu ing. Janu Grégrovi za konzultace k danému tématu, ing. Denise Zálešákové, za pomoc při experimentech a firmě KNTL a.s. se sídlem v Praze, za ochotné poskytnutí požadovaného materiálu.

ANOTACE:

Práce je zaměřena na CVD syntézu uhlíkových nanočástic na speciálních substrátech. Těmito substráty jsou jednak nerosty tedy přírodniny, které obsahují přirozeně částice katalyzátorů ve vhodné míře, a jednak čedičové tkaniny, které jsou vlastně z nerostů vytvořeny. Cílem práce je syntetizovat na povrchu čedičových tkanin či drátěných mřížek nárůst uhlíkové nanovrstvy nejlépe uhlíkových nanotrubic pomocí laboratorní metody CVD (chemical vapour deposition - růst z plynných uhlovodíků za vyšší teploty v interní atmosféře). Takovýto materiál by pak bylo možné použít jako vysoce teplotně i mechanicky odolný filtr.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Uhlíkové nanotrubic, syntéza, chemická depozice z par.

ANNOTATION:

The work is focused on CVD synthesis of carbon nanoparticles on special substrates. These substrates are one of nature minerals that contain naturally catalyst particles in an appropriate way, and both basalt cloth, which are actually made from minerals. The aim is to synthesize the increase on the surface of the basalt fabric or wire grids, preferably carbon nanotubes, using CVD laboratory methods (chemical vapor deposition - the growth of gaseous hydrocarbons at higher temperatures in the internal atmosphere). Such material could then be used as high temperature and durable filter.

KEY WORDS:

Carbon nanotubes, synthesis, chemical vapor deposition.

Obsah

1. Úvod	8
1.1. Uhlíkové nanotrubic	9
1.2. Struktura uhlíkových nanotrubic	9
1.3. Vlastnosti uhlíkových nanotrubic	14
1.4. Aplikace uhlíkových nanotrubic	16
1.4.1. Kompozity	16
1.4.2. Ploché panely displejů	17
1.4.3. Tkáňové inženýrství	18
2. Syntéza uhlíkových nanotrubic	19
2.1.1. Výboj elektrického oblouku	19
2.1.2. Laserová ablace	19
2.1.3. Chemická depozice z par	20
2.2. Metoda CVD	20
2.3. Růst uhlíkových nanotrubic na kovových substrátech	21
3. Experimentální část	26
3.1. Použití experimentální zařízení CVD a postup experimentů	26
3.2. Použité substráty	29
3.2.1. NIKROTHAL80	30
3.2.2. CUPROTHAL	30
3.3. Postup experimentů a jejich výsledky	32
3.4. Doporučení pro další výzkum	49
4. Závěr	50
5. Použitá literatura	52
6. Seznam příloh	54

1. Úvod

Základním cílem této práce je syntetizovat na povrchu dvou druhů drátěných mřížek a čedičové tkaniny nárůst uhlíkové nanovrstvy, nejlépe uhlíkových nanotrubic. Tato metoda bude zkoušena metodou CVD (chemical vapour deposition - růst z plynných uhlovodíků za vyšší teploty v inertní atmosféře, dále jen CVD). Takovýto vyrobený materiál by pak bylo možné použít jako vysoce teplotně i mechanicky odolný filtr. Vzhledem ke svým vlastnostem by tento speciální filtr mohl být následně využit například v automobilovém průmyslu.

V kapitole první, teoretické části jsou stručně definovány základní pojmy uhlíkových nanotrubic a jejich využití v různých oborech.

Kapitola druhá se věnuje laboratorním metodám používaných při syntéze uhlíkových nanočástic, zejména metodě CVD, která bude k tomuto experimentu využita. V této kapitole jsou také podrobně zpracovány literární rešerše vztahující se k problematice syntézy uhlíkových nanotrubic na speciálních substrátech určených k filtraci a navrhnutí vhodného postupu syntézy uhlíkových nanomateriálů pomocí laboratorní CVD metody na vhodném substrátu s ohledem na jeho potenciální využití ve filtraci.

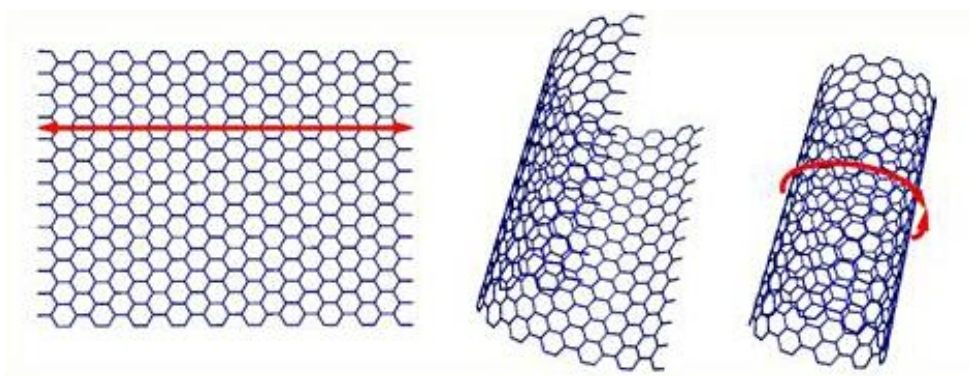
V kapitole třetí, praktické části je popsáno experimentální zařízení využívané pro laboratorní CVD metodu syntézy uhlíkových nanočástic, použité speciální substráty a postup následných experimentů. Dále je věnována pozornost detailnímu postupu experimentů s následnými výsledky, zejména s ohledem na jejich strukturu a rovnoměrnost rozložení na substrátu. Tyto postupy obsahují obrazovou dokumentaci ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), jde o výsledné syntetizované uhlíkové nanomateriály a jejich popis (charakteristiku tvarů, rozměrů a rovnoměrnosti narostlých uhlíkových struktur). Konec třetí kapitoly je věnován diskusi a doporučení pro další případné experimenty či testování.

1.1. Uhlíkové nanotrubic

Uhlíkové nanotrubic (Carbon nanotubes - zkráceně CNTs) jsou duté válce s průměry v rozmezí od 1 nm do 50 nm a délce více než 10 μm . Můžeme je považovat za protažené fullereny. Skládají se pouze z atomů uhlíku. Roku 1991 je objevil japonský profesor Sumio Iijima. Nanotrubic vytvářejí ohlasy ve všech oblastech vědy a to vzhledem k jejich nebývalým fyzikálním a chemickým vlastnostem, které jsou ideální pro elektroinstalační materiály používané v oblasti nanotechnologie. Dominují především významnou mechanickou pevností, elektrickou a tepelnou vodivostí, emisními vlastnostmi a velkým poměrem mezi svojí délkou a průměrem. Tyto vlastnosti dělají z nanotrubic ideální materiál použitelný pro širokou škálu aplikací. [1], [2]

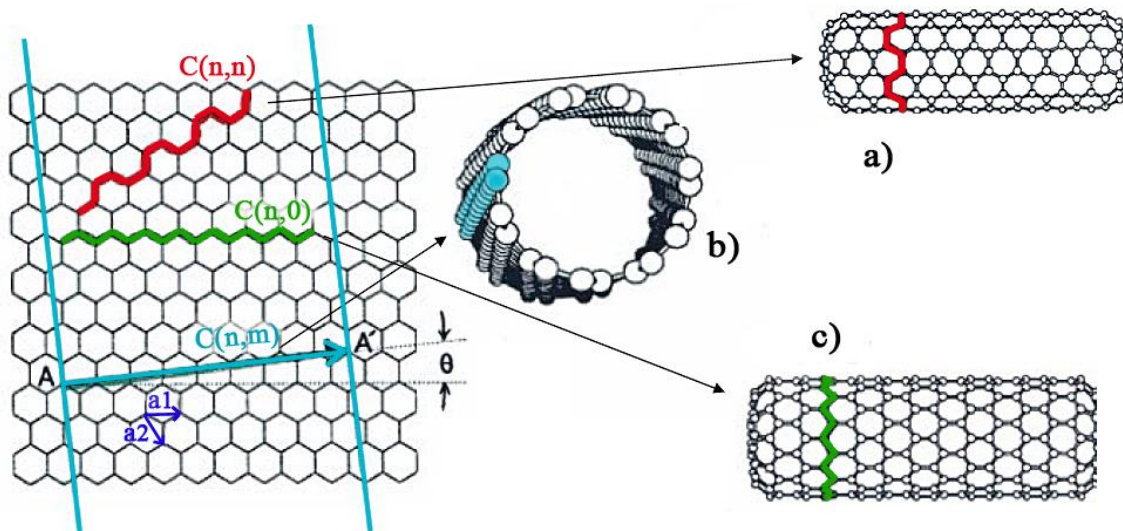
1.2. Struktura uhlíkových nanotrubic

Uhlíková nanotrubic je složena pouze z atomů uhlíku. Tu tvoří uhlíková rovina tvořená šestiúhelníky mající tvar válce. Vypadá jako tenký grafenový list smotaný do válce (Obr. 1). Válec se skládá z šestiúhelníkových uhlíkových kruhů, které mají na konci čepičky pětiúhelníkové kroužky. Šestiúhelníkový vzor se opakuje pravidelně. Každý atom uhlíku má tři sousední atomy s kovalentní vazbou. Tato kovalentní vazby je velmi silná chemická vazba a hraje významnou roli v mechanických vlastnostech nanotrubic. [2], [3]



Obr. 1 - Srolování grafenového listu do uhlíkové nanotrubic. [13]

„Úhel, pod kterým je grafenová vrstva sbalena do trubice udává chiralita. Existují tři formy chiralita: křesílková, cik-cak a chirální. Chirální vektor $C(n, m)$ je lineární kombinací jednotkových vektorů a_1 a a_2 , které definují hexagonální mřížku podle rovnice: $C(n, m) = na_1 + ma_2$, kde n a m jsou proměnné a $n \geq m$.

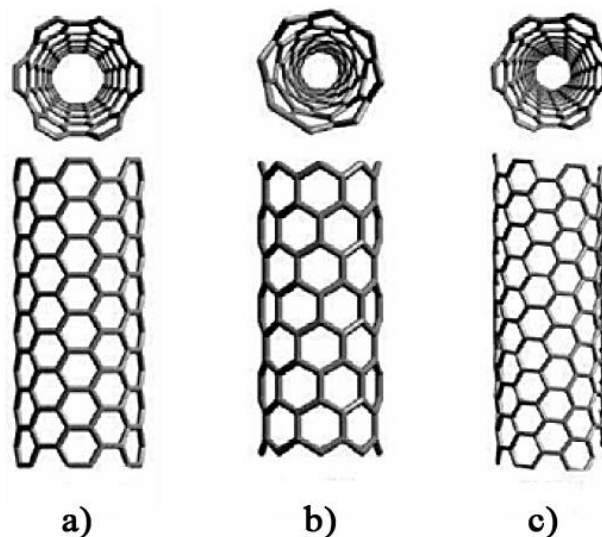


Obr. 2 - Schéma hexagonální mřížky grafenového listu včetně definice tří základních strukturálních parametrů a) b) c), dále chiralita znázorněny na Obr. 3 [11]

Indexy křesílkového typu chiralita jsou ve tvaru (n, n) . Cik-cak CNTs mají vektor chiralita natočen o 30° . CNT tohoto typu mají tvar $(n, 0)$. Jako chirální CNT je označována každá jiná chiralita (n, m) s chirálním úhlem mezi židličkovou a cik-cak ($0^\circ - 30^\circ$).¹

¹ VALENTIN N, Popov. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures: Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Within a Nonorthogonal Tight-Binding Model*. Vol 13, 2005. 45 - 52 s. Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix. France

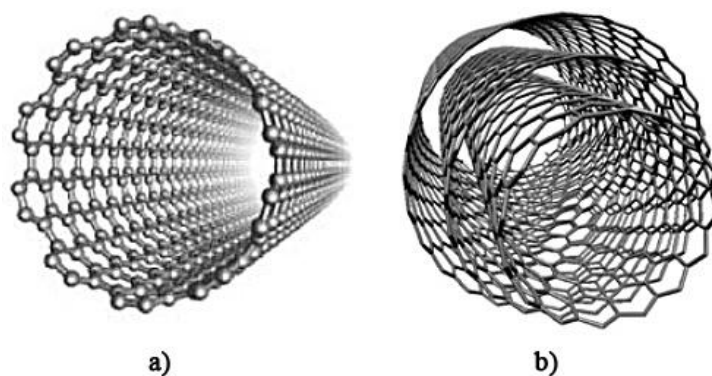
Pohled zepředu a pohled se shora na sítě konečných prvků nanotrubic, které vzniknou podle srolování jednotlivých chirálních vektorů.



Obr. 3 - Podle druhu srolování grafenové roviny rozlišujeme tři základní struktury uspořádání uhlíkových nanotrubic: a) křesílková b) cik-cak c) chirální [3]

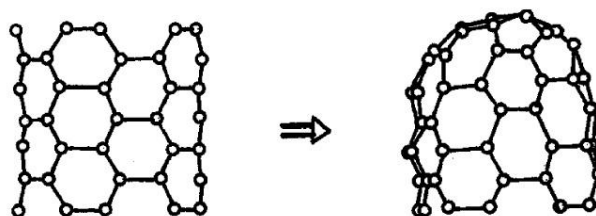
Různé typy chiralit mají rozhodující vliv na elektrické vlastnosti, proto může být jednotěnné uhlíkové nanotrubice (single-walled carbon nanotubes - dále jen SWCNTs) elektrický vodič (CNT s křesílkovou chiralitou) nebo polovodič (cik-cak a chirální CNT).

Podle počtu grafenových listů ve tvaru válce rozlišujeme dva druhy nanotrubic. SWCNT tvoří jeden list grafenové roviny ve tvaru válce válec s průměrem řádově 1 nm a délky až desítky mikrometrů a mnohostěnné nanotrubice (multi-walled carbon nanotubes - dále jen MWCNTs), které jsou tvořeny z několika řad soustředně uspořádanými jednotěnnými nanotubicemi (Obr. 4). MWCNTs mohou mít průměr 2 až 100 nm a délku rovněž desítky mikrometrů. [1], [3]



Obr. 4 - Uhlíkové nanotrubic dělíme podle počtu stěn: a) Jednostěnné b) Mnohostěnné (třístěnná nanotrubic) [2]

U nanotrubic můžeme ovlivnit jejich průměr i délku a to především vhodně zvolenými parametry syntézy, jako je například čas nebo teplota. SWCNTs se vzájemně přitahují van der Waalsovými silami a proto se mohou v těsné blízkosti i vzájemně spojit do sbalených rovnoběžných útvarů, označovaných jako lana nebo svazky. U MWCNTs je nejmenší pozorovatelný průměr 0,4 nm a vnější až několik stovek nm. Vzdálenost mezi jednotlivými rovinami v MWCNT se mění od 0,34 do 0,38 nm. Se vzrůstajícím průměrem se vzdálenost mezi rovinami zmenšuje, tato závislost je velice výrazná u nanotrubic s malým průměrem. Bylo zjištěno, že kovový katalyzátor pomáhá přichozím atomům uhlíku ve tvorbě šestiúhelníků, v nedostatku katalyzátoru se pak nanotrubic začne uzavírat. Trubice je z počátku otevřená a nadále roste do hexagonální struktury, kde nakonec dojde k uzavření hemisférou fullerenu. Takové zakončení obsahuje šest pentagonů. Pentagony zajišťují konci trubici vyšší chemickou reaktivitu, nežli mají strany nanotrubic. Struktura je tvořena šestiúhelníkovými kruhy. Není to planární² forma, a proto se díky zakřivení povrchu, kromě sp^2 hybridizace se vyskytuje i určité procento sp^3 hybridizace, odpovědné za vyšší reaktivitu nežli u grafenu. Překrytí energetických pásů je odpovědné za univerzální elektrické chování. [5], [8]

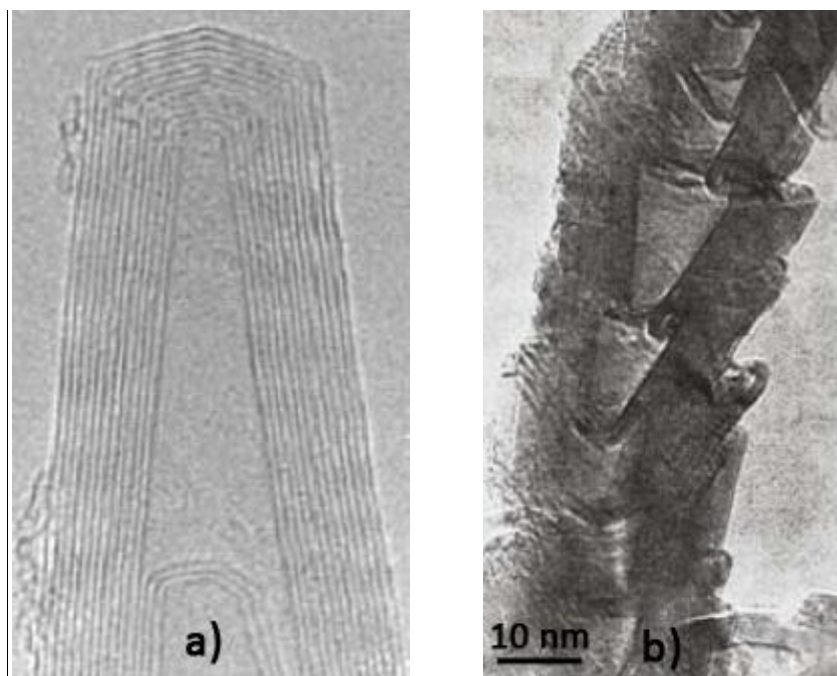


Obr. 5 - Pětiúhelníková stavba v horní části nanotrubic vede k uzavření kopule. [8]

² Planární = ve vztahu k sloučeninám - rovinná

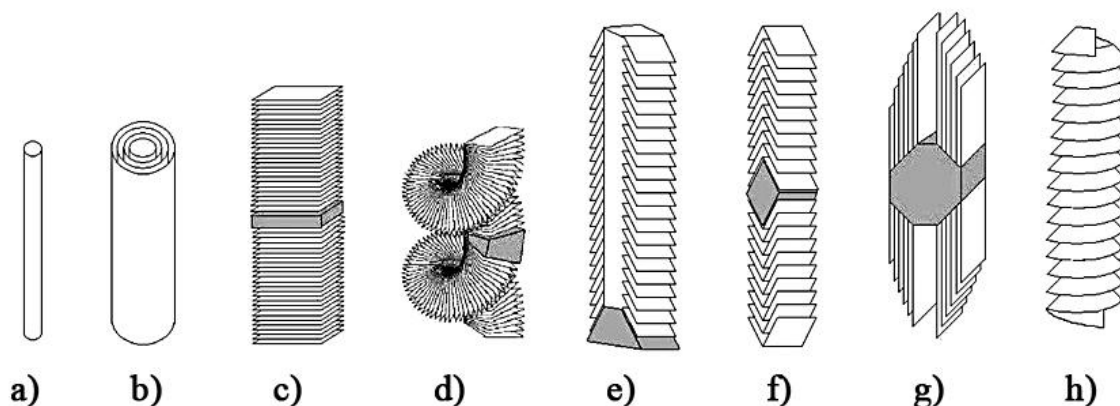
Mnoho greenových vrstev přes sebe pod určitým úhlem k ose nanotrubice rovněž vytvoří texturu, tzv. rybí kost. Grafeny jsou uloženy k vrstvě pod určitým úhlem, tato velikost úhlu závisí na použité syntéze a pohybuje se v rozmezí od 0° (odpovídá textuře c-MWCNT) po 90° . Při 90° jsou grafeny poskládány kolmo k ose vlákna, již h-MWCNT nemá trubicový charakter a tyto filamenty se pak označují jako destičková nanovlákná. [5]

Dalším typem MWCNT je možné uvést tzv. bambusovou texturu. Tato textura se nevyskytuje samostatně, ale jen v kombinaci s c-MWCNT (označení cb-MWCNT) nebo s h-MWCNT (hb-MWCNT). V této struktuře se s určitou frekvencí objevují grafenové vrstvy, které jsou orientované kolmo k ose nanotrubice a tím vytváří jakési přepážky. Textura poté připomíná bambusový prut. Otázkou zůstává, zda lze takové textury ještě považovat za trubice. Strukturu MWCNT lze studovat pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Vlastnosti MWCNT závisí zejména na dokonalosti a orientaci greenových listů. Podobně jako struktura grafitu, obsahuje i struktura experimentálně získaných MWCNTs často nejednozřetnější chyby v hexagonální uhlíkové mřížce, což vede k různým defektům jako je rozvětvení či zlomení trubice. [5]



Obr. 6 - Vícetěnná uhlíková nanotrubice typu a) „rybí kost“ b) „bambus“ [11]

Porovnání struktur jednotěnné, vícetěnné uhlíkové nanotrubic a znázornění uhlíkových nanovláken na Obr. 7, kde a) až b) jsou struktury uhlíkových nanotrubic a c) až h) jsou struktury uhlíkových nanovláken.



Obr. 7 - Porovnání struktur uhlíkových nanotrubic a uhlíkových nanovláken.

- a) jednotěnná uhlíková nanotrubice b) vícetěnná uhlíková nanotrubice c) destičková
d) destičková (spirálová) e) rybí kost (duté vlákno) f) rybí kost g) páskovitá h) talířovitá [9]

1.3. Vlastnosti uhlíkových nanotrubic

Jejich mechanické vlastnosti jsou více než působivé, uhlíková vlákna mají tuhost v rozmezí 230 - 725 GPa a pevnost v rozmezí 1,5 - 4,8 GPa. Z tohoto důvodu je uhlíková nanotrubice považována za nejpevnější materiál na světě.

V posledních letech byla uhlíková nanovlákna vypěstována s průměry řádu 100 nm a délce mezi 20 a 100 μm . Tyto malé rozměry znamenají, že mají mnohem vyšší povrchovou plochu na jednotku hmotnosti, než tradiční uhlíková vlákna a umožňují mnohem větší vzájemné ovlivňování. Mají také impozantní mechanické vlastnosti. Hodnota Youngova modulu se pohybuje v rozsahu 100 - 1000 GPa. Pevnost v tahu je pak až 150 GPa. Pro srovnání, pevnost v tahu oceli je 1 GPa. Za to mohou silné, pevné σ -vazby přítomné ve struktuře. Nejvyšší naměřená síla pro uhlíkovou nanotrubici byla 63 GPa. To je řádově silnější pevnost, než je pevnost uhlíkových nanovláken. Dokonce nejslabší typ uhlíkových nanotrubic má pevnost několik GPa. Nicméně se bude muset provést ještě mnoho práce, než se bude moci skutečně využít výjimečných mechanických vlastností uhlíkových nanotrubic.

Hodnoty nanotubic jsou ale jen teoretické a praktické hodnoty jsou nižší díky přítomnosti defektů ve struktuře. Youngův modul je nezávislý na chiralitě, nicméně je i závislý na průměru. Největší je pro nanotubice s průměrem 1 až 2 nm, větší nanotubice nabývají hodnot blízkých grafitu, menší jsou naopak nestabilní. V případě MWCNTs je Youngův modul určen maximální hodnotou pro SWCNTs plus zvýšení pevnosti díky vzájemné vazbě nanotubic (1000 až 1200 GPa). Opačný případ však nastává, pokud jsou nanotubice soustředěny v trsu, zde vzájemná interakce vede k velkému poklesu Youngova modulu pro celý svazek. Uhlíkové nanotubice mají také unikátní odolnost vůči namáhání v tahu. Většina tvrdých materiálů snese deformaci kolem 1 %, u uhlíkových nanotubic je to až 15 %. Tento efekt je způsoben elastickou deformací, která umožňuje uvolnit napětí vzniklé ve struktuře a zabránit šíření defektů. Uhlíkové materiály obecně vykazují výjimečnou tepelnou kapacitu a vodivost. Podobné charakteristiky lze očekávat i pro uhlíkové nanotubice s tím, že při nízkých teplotách lze očekávat změny díky kvantovým efektům. Uhlíkové nanotubice mohou nést také největší proudovou hustotu ze všech materiálů, a to $10^9 - 10^{10} \text{ A/cm}^2$, což je asi tisíckrát více než měď. Elektrické vlastnosti a elektronová struktura nanotubic je dána jejich strukturou a chiralitou. Principiálně jsou pouze nanotubice s křesílkovou metodou považovány za vodiče. Z toho vyplývá, že zhruba dvě třetiny všech nanotubic se chovají jako polovodiče.

Chemická reaktivita uhlíkových nanotubic je ve srovnání s reaktivitou grafenových rovin zvětšena v důsledku zvýšené křivosti. Platí, že čím menší průměr trubice, tím větší je její reaktivita. Rovná grafenová rovina je téměř chemicky inertní. Energeticky nejvhodnější reaktivitu mají šestiúhelníky v grafenové rovině (úhel 120°). Jakmile se začne rovina ohýbat či přestavovat, např. na pětiúhelník (úhel 109°) vznikne pnutí a následkem toho se chemická reaktivita zvětší. Čím větší zakroucení, tím více je materiál reaktivnější. Zakřivením grafenové roviny dojde k vytlačení π elektronů ze vnitř ven a tím se změní hustota elektronů nad a pod rovinou (respektive uvnitř a venku zakřivené roviny). Větší hustota elektronů pak představuje větší možnost chemické reakce, tj. snadnější odštěpení elektronu. Pro extrémně malé objekty to znamená, že mají velký specifický povrch, kterým mohou interagovat se svým okolím. Oproti grafenovým listům nemají žádné volné „konce“ (reaktivita polyaromatických pevných látek je uskutečňována přes konce grafenových listů). Reaktivita u SWCNTs a c-MWCNTs je totiž uskutečňována hlavně skrze konce

(„čepičky“) uzavřených uhlíkových nanotubic (obsahují také pětiúhelníky). Chemická reaktivita je spojená i s množstvím defektů v nanotubicích, čím více bude defektů, tím větší bude reaktivita. Ovšem to závisí na syntéze nanotubic a na jejich typu.

Nanotrubice můžeme rovněž otevírat a to např. oxidací (oxidačními činidly Cl, O₂ nebo jiné). Reakce by měla začínat na nejstabilnějších, chemicky reaktivnějších pětiúhelnících. K otevření potřebujeme navázat oxidační činidlo (např. Cl), tím se oslabí elektronová hustota na okolních vazbách („přestane je chránit obal z π elektronů“) a vazby pak mohou snadněji povolít, tím dojde k otevření trubice. [1], [2], [12]

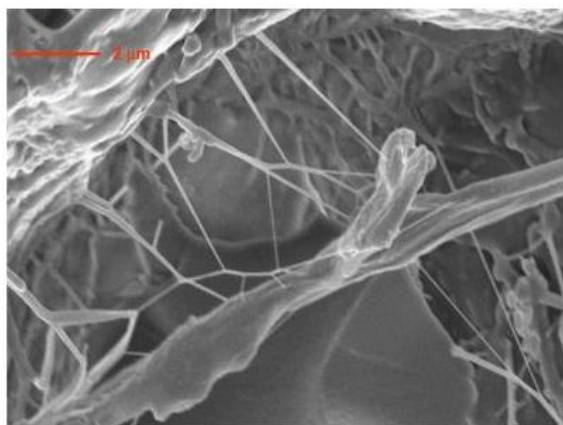
1.4. Aplikace uhlíkových nanotubic

Uhlíkové nanotrubice přitahují velkou pozornost na celém světě, díky svým jedinečným vlastnostem, které je vedou k mnoha perspektivním aplikacím. Mezi potenciální praktické aplikace patří např. chemické senzory v oblasti emisních materiálů, dále jako nosiči katalyzátoru, elektronická zařízení, pro svou vysokou citlivost také jako nanopinzety, nanosondy, pro zesílení pevností použití v kompozitech v meteorologii a biomedicínských a chemických vyšetřování jako anody pro lithium iontové baterie, v nanoelektronickém zařízení, v superkondenzátorech nebo ve skladování vodíku.

1.4.1. Kompozity

Pro své vlastnosti byly nanotrubice použity do celé škály kompozitních materiálů. Uhlíkové nanotrubice mohou dosáhnout vysoké tuhosti spolu s vysokou pevností. Studie ukázaly, že uhlíkové nanotrubice slouží jako vyztužující prvky spolu s polymery, keramikou nebo kovovými formami. Bylo zjištěno, že nejlepší metodou pro vysoké množství a nízké náklady na výrobu nanotubic je poskytováno prostřednictvím metody CVD. Mezi další potenciální aplikace patří výroba pneumatik. Tyto pneumatiky jsou z gumové směsi vyztužené uhlíkovými nanotubicemi. Nahrazením černého uhlíku uhlíkovými nanotubicemi se zlepší odolnost proti smyku a sníží se opotřebení pneumatiky. Uhlíkové nanotrubice mohou v budoucnu poskytovat bezpečnější, rychlejší a nakonec i levnější dopravu. I přes velmi vysoké očekávání uhlíkových nanotubic došlo u jejich použití v kompozitech k určitým spekulacím. Jde o konečné výsledky při smíchání s některými polymery a plasty.

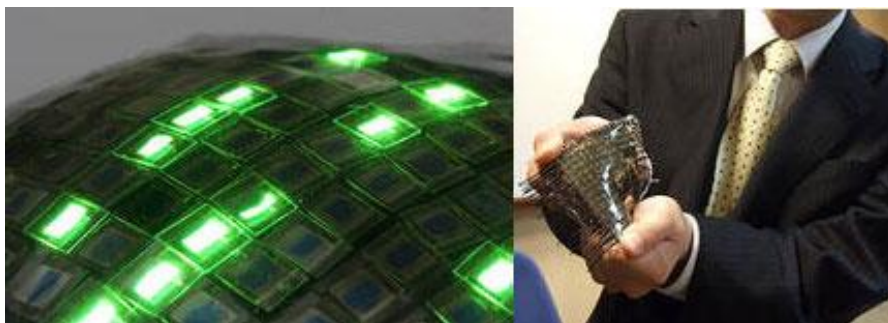
Uhlíkové nanotrubičky jsou sami o sobě dobrými vodiči, nicméně nemusí vykazovat stejnou úroveň vodivosti při začlenění do dalších materiálů.



Obr. 8 - Chemicky ošetřené uhlíkové nanotrubičky v epoxidovém kompozitním materiálu. [14]

1.4.2. Ploché panely displejů

Ploché displeje patří mezi nejžádanější využití uhlíkových nanotrubic, jsou také ale nejvíce technicky složité. Nanotrubičky mají výhodu nad displeji z tekutých krystalů, protože mají nízkou spotřebu energie, vysoký jas, široký pozorovací úhel a rychlou odezvu. V běžném procesu vydává elektrické pole elektrony směrem k anodě, kde fosfor vyrábí světlo pro plochý displej. Prototyp diody s plochou obrazovkou byl poprvé postaven v Northwestern University. Organický elektroluminiscenční displej vznikl nasprejováním uhlíkových nanotrubic fluorescenční gumovou směsí. Takovýto displej je tenčí než současná plazma či LCD a spotřebuje velmi malé množství elektřiny, čímž může být použit prakticky kdekoliv.

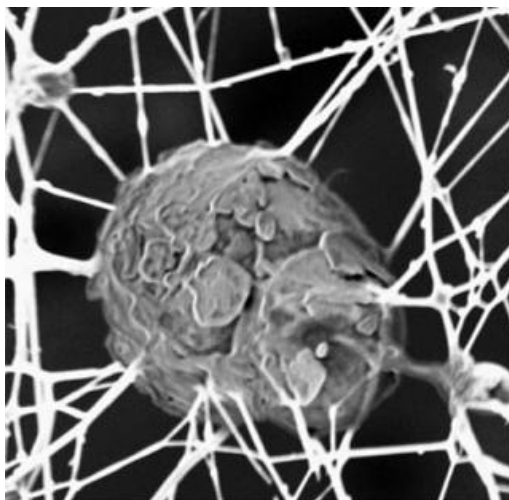


Obr. 9 - Organický elektroluminiscenční displej. [15]

1.4.3. Tkáňové inženýrství

Výhledy do budoucna se dobře jeví i u biologických materiálů, kde se mohou stát užitečným nástrojem pro tkáňové inženýrství. Uhlíkové nanotrubice mohou být použity například v buněčném zobrazování nebo v chemickém a biologickém snímání. Je možné vytvářet nanosenzory poskytující základní informace v tkáňovém mikroprostředí a tak dostávat zcela nový pohled do jejich struktury.

Slibně se jeví i demonstrace léků a DNA v mezibuněčném doručování pomocí uhlíkových nanotubic. Uhlíkové nanotrubice mají být použity jako alternativy k virům pro transfekce. Konečně mohou uhlíkové nanotrubice sloužit jako důležitý prvek pro předávání nových vlastností v řízení růstu buněk. Nakonec může být použití uhlíkových nanotubic v kombinaci s dalšími biologickými materiály nezbytné k dosažení cílů tkáňového inženýrství.



Obr. 10 - Buňka chrupavky (známá jako chondrocyt) ve spojení s vlákny uhlíkových nanotubic.

Cílem je růst uhlíkových nanotubic vyztužující chrupavku v těle. [16]

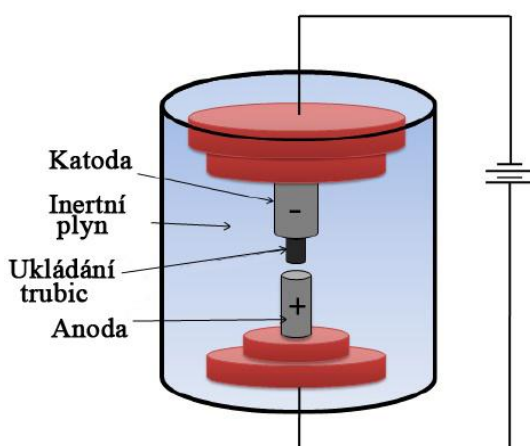
Toto je jen několik možných využití, které v dnešní době probíhá. S postupem výzkumu se budou rozvíjet bezesporu aplikace nové. Vzhledem k těmto vlastnostem jsou možnosti aplikací téměř nekonečné. [6], [7]

2. Syntéza uhlíkových nanotubic

V dnešní době existuje více metod pro přípravu uhlíkových nanotubic. Postup spočívá v rozkladu uhlíkového zdroje (ať už pevného nebo plynného) na atomy a v jejich následné formaci do tvaru nanotubic. [5],[6]. V současné době se pro výrobu uhlíkových nanotubic používají tyto tři hlavní technologie:

2.1.1. Výboj elektrického oblouku

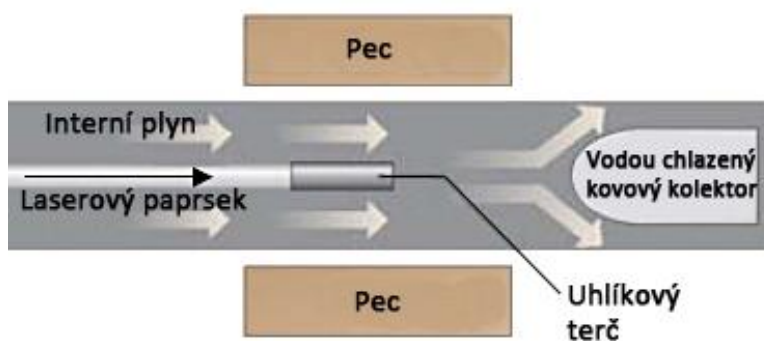
Spočívá ve vytvoření elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami, z nichž jedna je obvykle naplněna katalytickým kovovým práškem (Ni, Fe, Co) v inertní atmosféře.



Obr. 11 - Schéma zařízení metody využívající elektrický oblouk. [10]

2.1.2. Laserová ablace

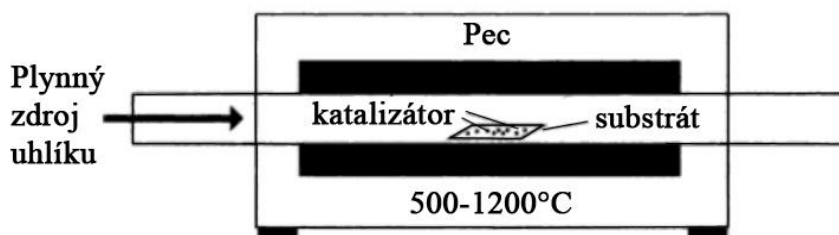
Tato technologie je vlastně vylepšení technologie využívající elektrický oblouk. Používá se k odpaření uhlíkového terče za pomoci laseru. Tento proces je známý pro výrobu nanotubic s nejvyšší kvalitou a vysokou čistotou jednotlivých stěn.



Obr. 12 - Schéma zařízení využívající omývání laserem. [10]

2.1.3. Chemická depozice z par

Proces růstu uhlíkových nanotubic zahrnuje zahřívání katalyzátoru, který je většinou umístěn na substrátu. Reakce probíhá v trubkové peci za teploty 500 – 1200 °C a foukání uhlovodíkového plynu skrze tuto trubici po určitou dobu. Právě tato metoda bude využita pro můj nadcházející experiment. [10] Více následující část 2.2. Metoda CVD.



Obr. 13 - Schéma zařízení metody CVD. [5]

Každá z těchto metod se potýká s problémy, jako jsou ovlivnění chiralitty, zajištění dostatečných výnosů nanotubic, strukturní kvality a čistoty nanotubic (tj. bez vzniku vedlejších uhlíkových struktur). Pro optimální formaci nanotubic je důležitá vhodně zvolená kombinace parametrů a technologického postupu. Mnohé metody pro výrobu nanotubic byly původně vyvinuty k výrobě fullerenu. Syntéza nanotubic však potřebuje na rozdíl od fullerenu zajištění dodatečných podmínek (jako je např. přítomnost katalyzátoru). [5], [6]

2.2. Metoda CVD

V procesu CVD spočívá růst uhlíkových nanotubic v zahřívání substrátu na vysokou teplotu (500 – 1200 °C). Substrát je zahříván na lodičce, kterou jsme prostřednictvím trubice vložili do pece. Reakce probíhá v průběhu času za použití uhlovodíkových plynů. Nejjednodušším mechanismem pro výrobu MWCNT je nepochybně chemická depozice v parní fázi. Nanotubice z této metody mají ale obecně velmi velké množství nečistot. To znamená, že jejich struktura je daleko od ideálního srolování hexagonální mřížky. Nicméně CVD metodou vyrobené MWCNT jsou důležité, protože mohou být vyráběny ve velkém množství a to relativně levně. Pokud se vyrábějí v některé z průmyslových úrovní, je velmi pravděpodobné, že budou vyrobené právě z CVD.

Vlastnosti uhlíkových nanotrubic vyrobených metodou CVD závisí na pracovních podmínkách, jako je teplota, tlak provozu, koncentrace plynu, velikost kovového katalyzátoru a čas reakce. Často se přidává i katalyzátor k urychlení procesu a snížení vysokých výrobních nákladů a to z důvodu, aby se zlepšila kvalita konečného výrobku. Typ vyrobených uhlíkových nanotrubic závisí na složení katalyzátoru používaného během procesu. V CVD procesu se zjistilo, že jednostěnné nanotrubice jsou produkovány při vyšších teplotách a za podpory vloženého katalyzátoru se uhlíkové nanotrubice dobře rozptylují po povrchu. Vícetěnné nanotrubice bývají většinou tvořeny při nižších teplotách a dokonce za nepřítomnosti katalyzátoru. [6]

2.3. Růst uhlíkových nanotrubic na kovových substrátech

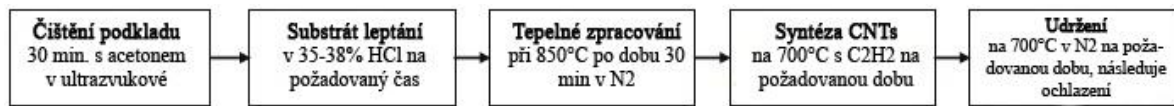
V článku [8] byla zkoumána metoda pro tepelné CVD uhlíkových nanotrubic, jednalo se o syntézu na korozivzdorné oceli 304, bez přídavku externího katalyzátoru. Níže popisují různé postupy syntéz, které vedly k dosažení uhlíkových nanotrubic právě na nerezové oceli 304. Tato metoda umožňuje, že kovový povrch působí jako katalyzátor a tudíž i jako podpora pro růst uhlíkových nanotrubic. Volbou nerezové oceli se zlepší kontakt a přilnavost nanotrubic, tím odpadne pracná příprava katalyzátoru.

Snahou bylo vyrobit uhlíkové nanotrubice pro použití, jako jsou elektrody a senzorové aplikace. Kandidátem na růst uhlíkových nanotrubic se zdála být nerezová ocel (obchodní označení SS 304) kvůli jejímu vysokému obsahu železa (66 %) a možnosti přizpůsobení se procesu růstu. Přímý růst uhlíkových nanotrubic na kovovém podkladu měl posílit přilnavost trubice a zlepšit elektronově tepelný přenos. Byl vyzkoušen jednoduchý postup, kdy se syntetizovaly MWCNTs přímo na SS 304 tepelným CVD bez jakéhokoliv přidaného katalyzátoru. Ocel SS 304 v podstatě funguje jako katalyzátor a poskytuje aktivní místa pro růst uhlíkových nanotrubic.

Pro pokus byla použita pec Lindberg / Blue HTF 55000. Zdrojem uhlíku a nosnými plyny byly acetylen a dusík (N_2). Ocel tloušťky 0,762 mm se použila jako katalyzátor. Uhlíkové nanotrubice byly syntetizovány se substrátem při 650, 700 a 800 °C a to při předehřevu pece na 800 °C po dobu 30 minut a na 650 °C, 750 °C, 800 °C a 850 °C bez předehřevu.

V obou případech s / bez předehřevu, bylo nejmenší množství amorfního uhlíku při syntéze na teplotě 700 °C. Méně amorfního uhlíku bylo ve vzorku, který byl vložen do předehřáté pece na 850 °C, v porovnání se vzorkem který nebyl vložen do předehřáté pece. Procento

pokrytí plochy uhlíkových nanotubic bylo 92 % pro nepředehřátou pec a 87 % pro pec předehřátou. Byl zjištěn nárůst víceštěnných uhlíkových nanotubic o průměru od 20 - 70 nm. Uhlíkové nanotrubičky rostly náhodnou orientací. Substráty byly zpočátku leptány v kyselině chlorovodíkové (dále jen HCl) v délce 1, 3, 5 nebo 10 minut za účelem zjištění vlivu leptání při růstu uhlíkových nanotubic. Množství vyrobených uhlíkových nanotubic se zvýšilo delším časem leptání.



Obr. 14 - Postup CVD syntézy na oceli SS 304.

Tabulka 1 shrnuje výsledky doby leptání v HCl. Je třeba poznamenat, že při nejdelší době leptání (10 min.) se vyrobily dvě vrstvy uhlíkových nanotubic. Základní vrstva z uhlíkových nanotubic měla malé průměry (5 - 20 nm), zatímco horní vrstva obsahovala průměry větší (40 - 70 nm) a mnohem delší uhlíkové nanotrubičky. Uhlíkové nanotrubičky rostly na „ostrovech“. Vzdálenost mezi jednotlivými „ostrovy“ byla typicky kolem 65 μm.

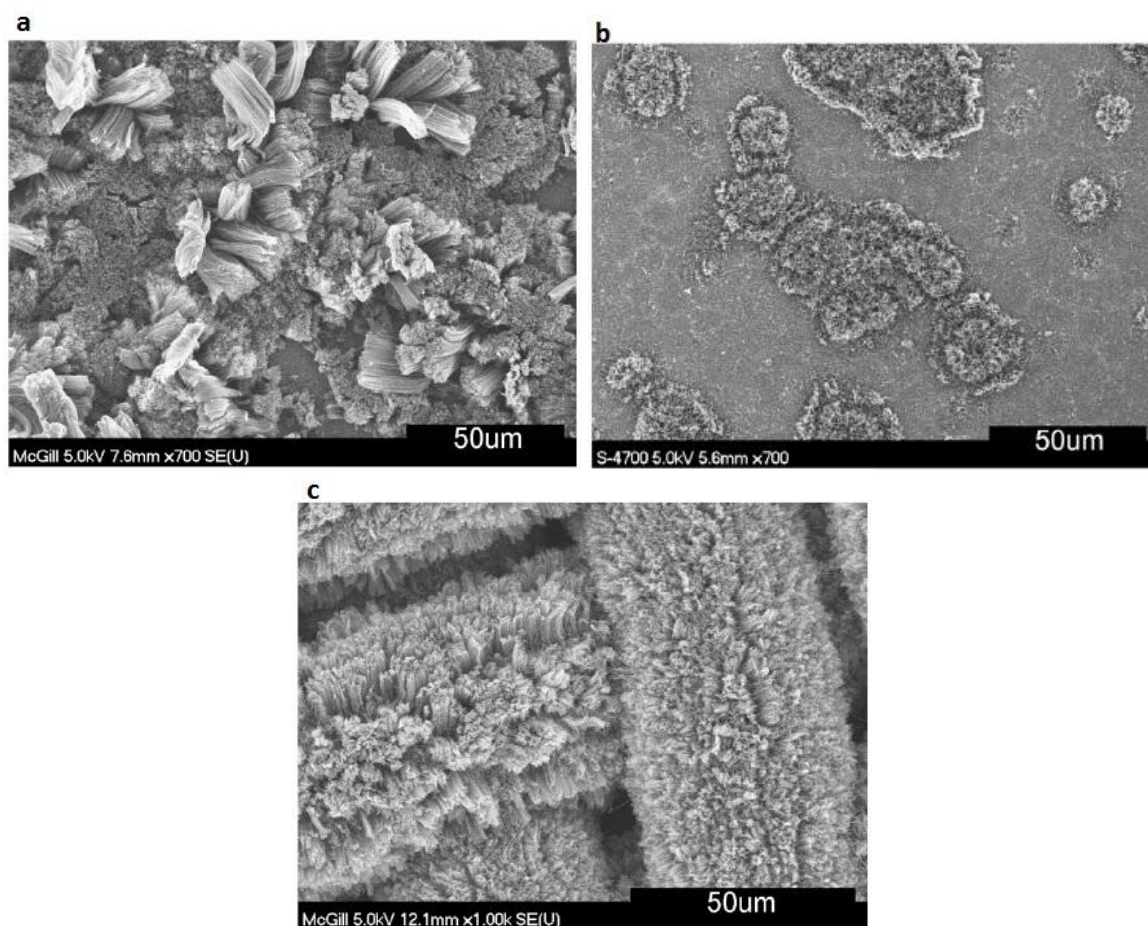
Tab. 1 Vliv doby leptání HCl na pokrytí CNTs %.

Doba leptání HCl (min)	1	3	5	10
Pokrytí CNT (%)	7	38	92	97

Během procesu syntézy byl při průtoku 45 ± 5 ml/min vpouštěn C_2H_2 po dobu 1, 3, a 5 minut. Výsledky ukázaly malé množství vyrobených uhlíkových nanotubic. Časy držení plynu v peci byly dále prodlužovány na 5, 10 a 20 minut.

Postup popsany zde byl také aplikován na plíšku a mřížce SS 304. Na plíšku se vytvořila jednotná vrstva. Podmínky byly: 7 min. leptání v HCl a tepelné předehřátí pece na 850 °C. Syntéza proběhla za teploty 675 °C, když po dobu 12 min. byl vpouštěn C_2H_2 a teplota v peci se udržovala po dobu 30 minut. Mřížka byla leptaná v HCl po dobu 2,5 min. a syntéza proběhla za teploty 700 °C. Vše bylo zkoumáno na transmisním elektronovém mikroskopu (dále jen TEM). Syntéza na mřížce byla zkoušena i za následujících podmínek: tepelné předehřátí pece na 850 °C. Syntéza proběhla za teploty 700 °C, když po dobu 5 min. byl vpouštěn C_2H_2 a teplota v peci se udržovala po dobu 30 minut.

K závěru se uvádí jednoduchá metoda k růstu hustoty vrstvy uhlíkových nanotrubic přímo na SS 304 substrátech, jako jsou plíšky nebo mřížky bez nutnosti přidávání dalšího katalyzátoru. Metoda je založena na jednoduché technice leptání kyseliny, kde poté následuje tepelné zpracování. TEM potvrdil přítomnost vícečetných uhlíkových nanotrubic včetně struktury uhlíkových nanotrubic s malým počtem stěn. Na rozdíl od jiných metod by tato metoda mohla být aplikována na velké plochy oceli. Technika je levná a schopná produkovat jednotné vrstvy uhlíkových nanotrubic s minimálním ošetřením substrátu.



Obr. 15 - Snímky uhlíkových nanotrubic na oceli SS 304. [8]

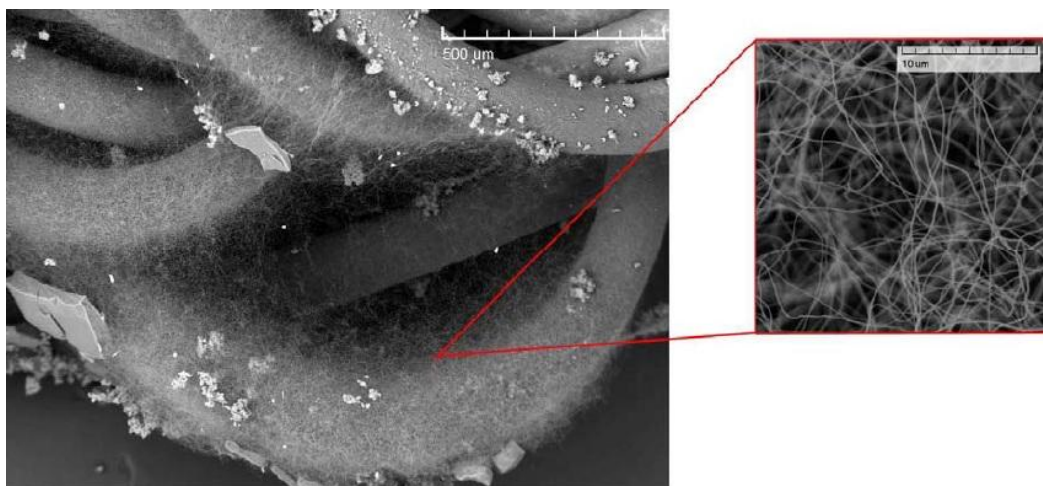
- a) Snímek uhlíkových nanotrubic, syntetéza při 700 °C s výdrží 20 min. Pec předehřátá na 850 °C. Leptáno v HCl po dobu 5 min.
- b) Snímek uhlíkových nanotrubic, syntetéza při 800 °C s výdrží 10 min. Pec předehřátá na 850 °C po dobu 30 min. Leptáno v HCl po dobu 5 min. Pohled z dálky na „ostrovy“ pozorované na plíšku oceli.
- c) Snímek uhlíkových nanotrubic, pohled z dálky.

Michal Chotěbor ve své diplomové práci [5] zkoumal vliv různých reakčních teplot na přírodních, vysoce tepelně odolných horninách (včetně čedičového kamene) a to od teploty 830 °C do 1120 °C. Rovněž zkoumal vliv různých průtoků zemního plynu od 15 do 80 ml/min a také vliv různých reakčních časů od 6,5 do 70 minut. Ve své diplomové práci se také okrajově věnuje právě slitinám Nikrothal80 a Cuprotal.

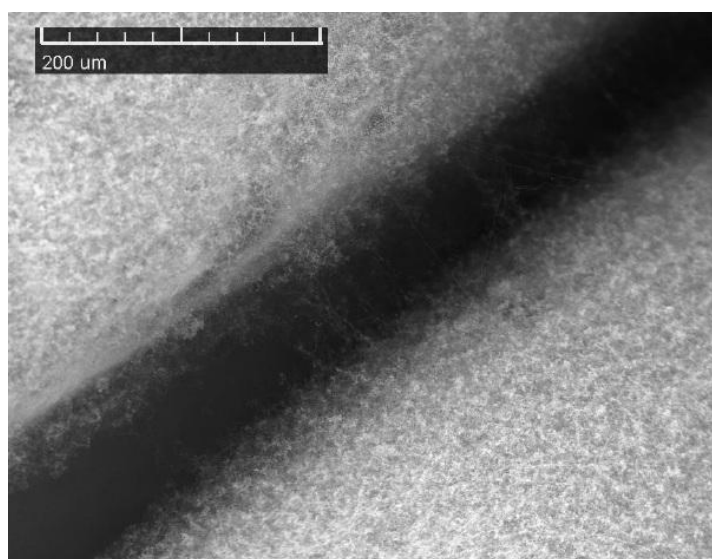
V procesu syntézy za teploty pece 1113 °C byl Nikrothal80 po 10 minutové reakci pokryt rovnoměrným hrubým uhlíkovým depozitem. V experimentech potvrzuje fakt uváděný v mnoha odborných člancích, že při vysokých průtocích zemního plynu dochází velmi brzo k zapouzdření katalyzátoru silným uhlíkovým nánosem. Tím se katalyzátor deaktivuje a nefunguje již jako zárodek pro růst uhlíkových nanotrubic. Nejlepším výsledkům se ukázalo při 900 °C a průtoku plynu 40 ml/min po dobu 1 hodiny. Drátky byly pokryty hustou pavučinou jemných a velmi dlouhých uhlíkových nanotrubic (Obr. 16). Průměry uhlíkových nanotrubic se pohybovaly od 70 do 100 nm a délka u některých přesahovala 1 mm. Snížení teploty na 840 °C oproti reakci při 900 °C byly uhlíkové nanotrubičky zkadeřenější a vytvářeli mnohem více neprostupnou vrstvu. Při porovnání půlhodinové a hodinové reakce, vznikla při půlhodinové reakci méně objemná vrstva a nebyl pokryt celý povrch drátku jako u vrstvy z hodinové reakce.

Od určitého období ale došlo ke změnám výsledků, kdy začaly vznikat hustší a objemnější vrstvy uhlíkových nanotrubic. Při opakovaných výsledcích došel Chotěbor k závěru, že změny souvisejí s kolísáním zemního plynu. Dále také zpozoroval zajímavou vlastnost, že pokud jsou kovové drátky blízko u sebe (až několik stovek mikrometrů podle reakčního času), tak se uhlíkové nanotrubičky z jednoho drátku mohou natáhnout k povrchu druhého drátku (Obr. 17). Nejistil však žádnou známou hnací sílu, která by natahování způsobovala.

Vzhledem k rozsahu zkoumání těchto slitin Chotěbor odkazuje výzkum na případnou další samostatnou práci a více se již tímto nezajímá. Právě touto bakalářskou prací se snažím navázat na předešlé pokusy a docílit tak vhodného nárůstu uhlíkových nanotrubic, případně následného vyplnění prostoru mezi drátky spojením uhlíkových nanotrubic.



Obr. 16 – SEM snímek, drátek Cuprothal porostlý pavučinou uhlíkových nanotrubic. [5]



Obr. 17 – SEM snímek, zkadeřená vrstva na povrchu Nikrothalu80. [5]

3. Experimentální část

Experimentem je syntéza na drátěných mřížkách a čedičové tkanině s cílem nárůstu uhlíkových nanotubic na jejich povrchu. Experiment syntézy uhlíkových nanotubic proběhl na použitých substrátech Nicrothal80 a Cuprothal.

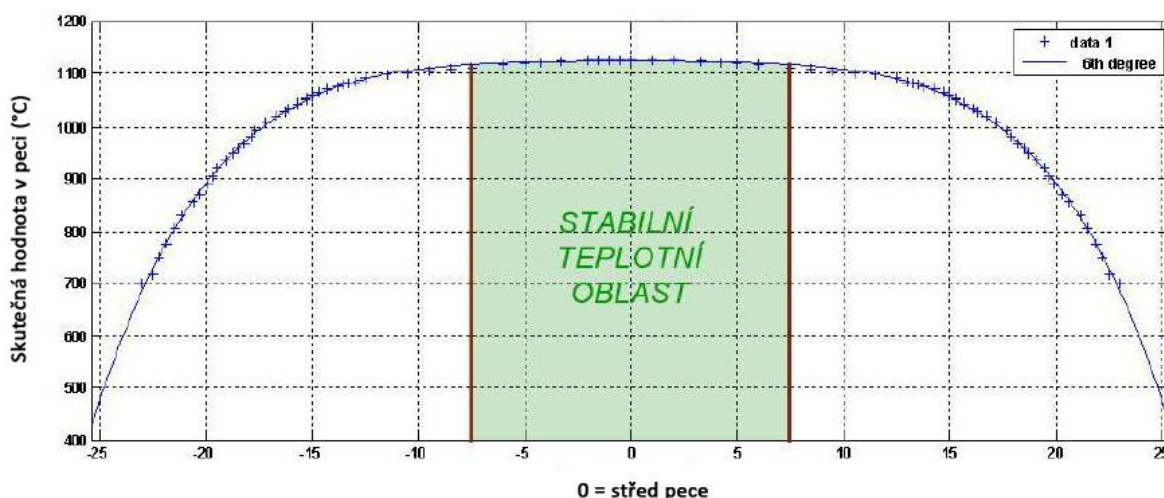
Slitiny fungují jako podpůrný katalyzátor, jelikož katalyzátory jsou nejčastěji kovy jako je Fe, Co, Ni nebo slitiny kovů jako Fe/Mo, Co/Mo, kde jeden element funguje jako katalyzátor a druhý jako stabilizátor mající podpůrnou funkci. Obě tyto slitiny obsahují dostatečné množství Ni, proto není potřeba jeho přidavku a tudíž i jeho zdlouhavé přidavné procedury. Substráty jsou jednak nerosty tedy přírodniny, které obsahují přirozeně částice katalyzátorů ve vhodné míře a jednak čedičová tkanina, které je vytvořena z nerostů. Jako zdroj uhlíku bude použit zemní plyn. V experimentu se snažím upravit povrch substrátů chemickou cestou tak, aby co nejlépe vyhovoval podmínkám pro CVD. Je důležité najít a vyzkoušet nejvhodnější podmínky pro syntézu na substrátech mnou zkoušených, tedy na kovových mřížkách a čedičové tkanině. To se týká chemického ošetření, reakční teploty, průtoku plynu a času ponechání v peci. Důležité je zvolit vhodný přívod plynu. Správná volba těchto parametrů vede k procesu růstu uhlíkových nanočástic a následnému dosažení přijatelných výsledků v experimentu.

Cílem experimentu je syntetizovat na povrchu drátěných mřížek či čedičové tkaniny nárůst uhlíkové nanovrstvy, nejlépe však uhlíkových nanotubic pomocí laboratorní metody CVD. Takovýto materiál by pak bylo možné použít jako vysoce teplotně i mechanicky odolný filtr.

3.1. Použití experimentální zařízení CVD a postup experimentů

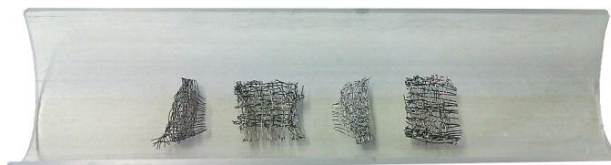
K experimentu slouží válcová pec, která byla původně používána ke karbonizaci. Maximální rychlost ohřevu pece je 3°C za minutu. Pec je vytápěna topným drátem, který není veden po celé délce pece, ale pouze v oblasti středu. To způsobuje, že rozložení teplot v peci není konstantní po celé délce, ale směrem ke krajům se teplota snižuje.

Poznámka: Skutečná hodnota se liší od teploty nastavené na regulátoru.
Ta byla nastavena v tomto měření na 1000°C



Obr. 18 – Obrázek ukazuje stabilní teplotní oblast v peci. [5]

Pec ohřívá vloženou tavenou křemennou trubici o délce 1010 mm a vnitřním průměru 34 mm. Ve středu pece se nachází přibližně 15 cm tepelně stabilní oblast, kde teplota zůstává stejná. Do této stabilní oblasti se umísťuje křemenná lodička spolu se substráty (Obr. 19). Plyn vstupuje z jedné strany trubice do pece a na druhé straně pece pak vychází zplodiny, které pokračují přes promývačku plynů a dále hadicí mimo laboratoř. Z té samé strany trubice je navíc vstup pro termočlánek Pt-Pt/Rh, který poskytuje informaci o skutečné teplotě uprostřed pece.



Obr. 19 – Lodička se substráty.

Zleva, leptaný Cuprothal a Nikrothal80, acetonem očištěný Cuprothal a Nikrothal80.

Po zasunutí substrátů na lodičku a důkladném uzavření tyče se do trubice začne vpouštět dusík. Dusík vytlačí veškerý kyslík v křemenné trubici a vytvoří tak inertní atmosféru zabráňující oxidaci katalyzátorů a posléze i vyrobených nanomateriálů. Nejprve se na několik minut nastaví vyšší průtok dusíku (okolo 150 ml/min), aby se vytlačil veškerý kyslík. Poté se průtok dusíku sníží (např. 20 ml/min) a na regulátoru se nastaví teplotní program (tzn. doba ohřevu, cílová teplota a výdrž při této teplotě). Až se dosáhne reakční

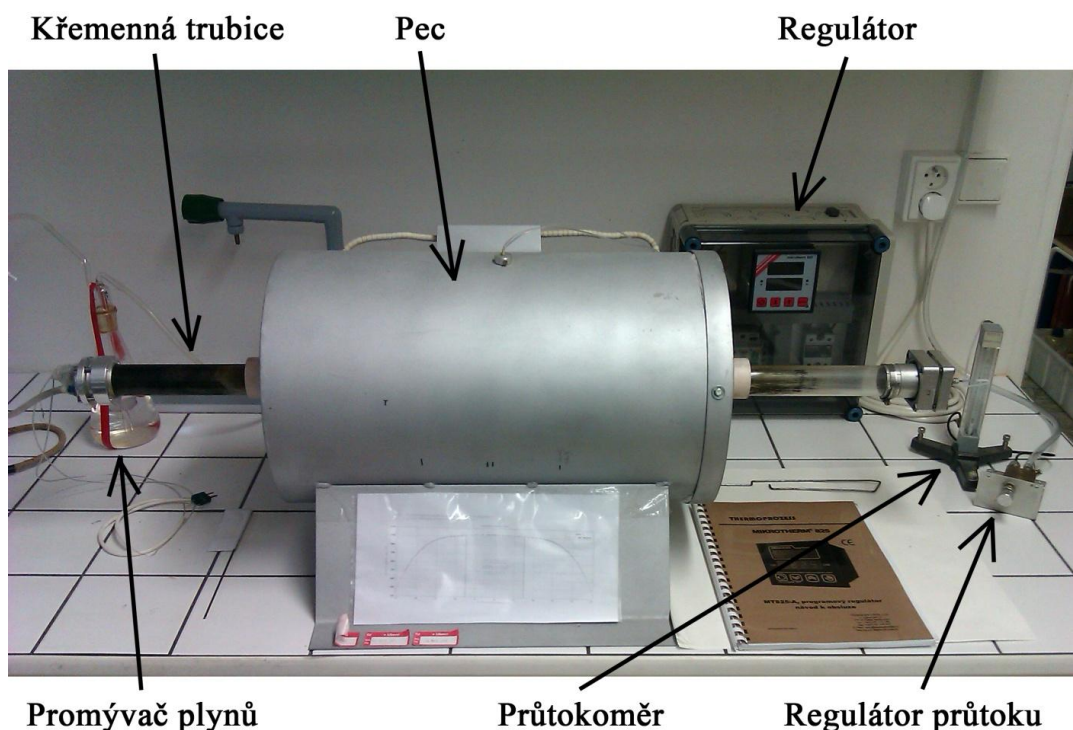
teploty, dusík se vypne a po určitou reakční dobu se pouští zemní plyn při určitém průtoku. Plyn se při vysoké teplotě rozkládá a funguje tak jako zdroj uhlíku pro struktury vznikající na katalyzátoru. Průtok plynu se ovládá pomocí regulátoru průtoku, dá se ale rovněž vycházet z počtu bublin procházející promývačkou plynů. (Např. při průtoku 20 ml/min projde promývačkou jedna bublina za vteřinu). Po dokončení reakce se průtok zemního plynu v peci zastaví a pustí se dusík, který ochlazuje pec na pokojovou teplotu. Po zchladnutí a vyndání vzorku z pece by měl být na vzorku viditelný tmavý povlak, ten je znamením, že reakce proběhla úspěšně. Zda na vzorku vyrostly uhlíkové nanotrubičky, můžeme zjistit až ze skenovacího elektronového mikroskopu (dále jen SEM).

V odborných člancích se uvádí mnoho možných zdrojů plynů pro výrobu uhlíkových nanotrubic. Ve většině případů se jako nosný plyn používá metan nebo acetylen. Jelikož se v laboratořích nachází přívod zemního plynu, který obsahuje více jak 95 % metanu, bude právě zemní plyn v experimentu použit jako nosný plyn. Zemní plyn je směs plynných uhlovodíků a nehořlavých složek (zejména dusíku a oxidu uhličitého). Jeho charakteristickým znakem je vysoký obsah metanu. Zemní plyny typu H, který je využíván ve většině evropských zemí obsahuje zpravidla více než 90 % metanu a méně než 5 % nehořlavých látek. Pro detailnější složení zemního plynu uvádím v tabulce 2 průměrná složení ve třech různých obdobích z měřicí stanice Hospozín, přes kterou směřuje vysokotlaký plynovod do Liberce. Z tabulky lze vyčíst nejdůležitější hodnoty.

Tab. 2 - Porovnání průměrných hodnot. Složení zemního plynu pro tři různá období. [17]

Naměřené hodnoty		Únor 2011	Březen 2011	Duben 2011
Metan	[mol%]	97,653	97,64	97,850
Etan	[mol%]	0,79	0,803	0,690
Propan	[mol%]	0,283	0,288	0,256
Iso-butan	[mol%]	0,04	0,04	0,039
N-butan	[mol%]	0,04	0,04	0,038
Iso-pentan	[mol%]	0,007	0,007	0,007
N-pentan	[mol%]	0,003	0,003	0,003
C ₆ ⁺	[mol%]	0,005	0,005	0,005
CO ₂	[mol%]	0,079	0,077	0,040
N ₂	[mol%]	0,94	0,933	0,931
Celk. síra	[mg/m ³]	<1	<1	<1
Hustota	[kg/m ³]	0,694	0,694	0,566

Jako inertní plyn použiji dusík, který je rovněž v laboratoři k dispozici. Vhodný katalytický účinek mají pro růst uhlíkových nanotubic zejména ionty železa, niklu a kobaltu. Zároveň se uvádí, že velikost katalytických částic by neměla být v řádu nanometrů a částice by měly být diskrétně rozmístěny na podkladu. Jak se zmiňuji v předešlých kapitolách, příprava katalyzátoru je velice pracná a zdouhává. Zejména i z tohoto důvodu se provádí experiment na substrátu, jež má katalytické vlastnosti.



Obr. 20 – Jednoduché laboratorní zařízení pro výrobu uhlíkových nanotubic.

3.2. Použité substráty

Jako substráty byly zvoleny slitiny kovů s obchodním označením Nikrothal80 a Cuprothal, které vykazují svým složením dobře zpracovatelné podmínky pro růst uhlíkových nanotubic. Třetím substrátem byla zvolena čedičová tkanina. Čedič je nejhojnější magmatická hornina na zemském povrchu obsahující železo, které by mohlo v procesu růstu sloužit jako katalyzátor. Použité substráty disponují schopností odolávat vysokým teplotám a tak by mohly být vhodné i pro výrobu teplotně odolných filtrů.

3.2.1. NIKROTHAL80

Tento materiál byl vybrán na základě svého složení, tvoří ho 79,15 % niklu, který má podle literatury katalytický účinek pro růst uhlíkových nanotubic. Je to vysoce kvalitní austenitická slitina obsahující převážně nikl a to kvůli dobré zpracovatelnosti a pevnosti ve vysokých teplotách, Nikrothal80 je široce používán pro provoz v elektrotechnickém průmyslu. Nikrothal80 je dále široce používán v elektrických přístrojích jako například průmyslové žehlicí stroje, ohřívače vody, pájky apod.

Maximální teplota použití je udávána do 1200 °C. Volba průměru tohoto drátu závisela i na možném průměru drátu Cuprothal. Kvůli případnému porovnání obou materiálů jsem zvolil nejmenší možný průměr vhodný i pro zpracování do mřížky plátňové vazby. [18]

- složení: 19,5 % Cr; 1,35 % Si; 79,15 % Ni.
- průměr drátu: 0,18 mm

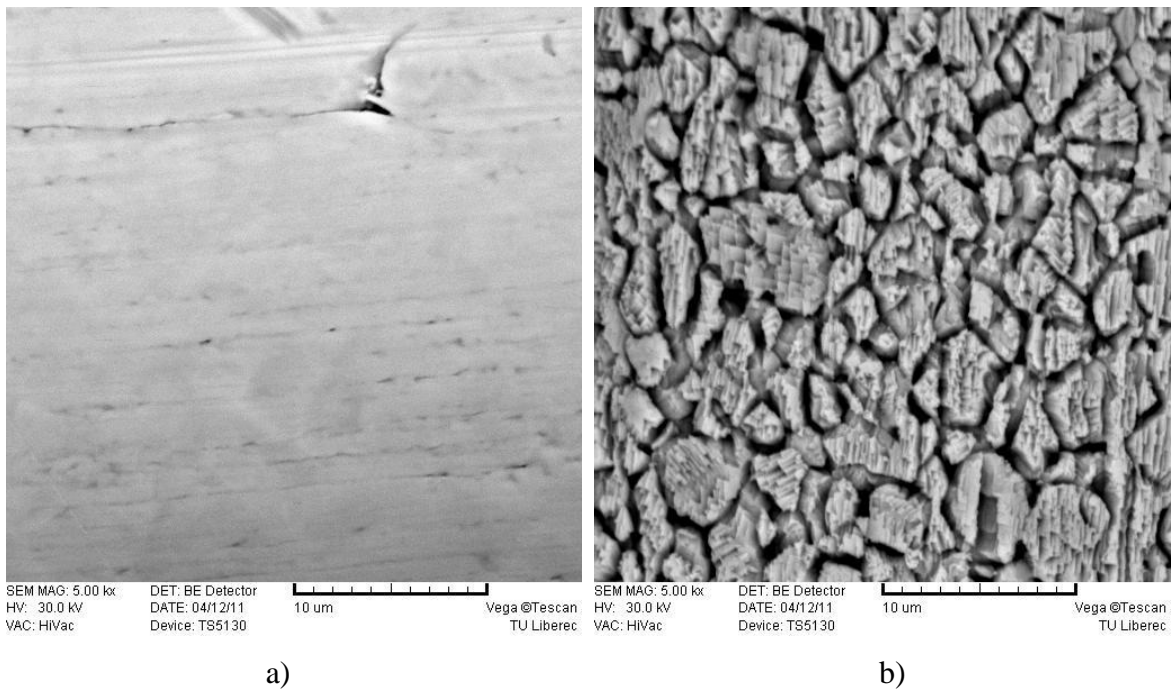
3.2.2. CUPROTHAL

Rovněž tento materiál by mohl být vhodný pro výrobu uhlíkových nanotubic, jelikož obsahuje téměř z poloviny složení niklu. Tato slitina především mědi a niklu se používá např. v termálních generátorech (termální baterie), při výrobě rezistorů v metrech, elektronických aplikací a průmyslových zařízení. I u tohoto materiálu je maximální teplota použití udávána do 1200 °C. [19]

- složení: 45,3 % Cu; 44 % Ni; 0,5 % Mn; 0,3 % Co; 0,5 % Fe.
- průměr drátu: 0,125 mm

Obě tyto slitiny byly zkoumány za účelem zjištění vlivu leptání na jejich povrchu. Na snímku (Obr. 21) je povrch leptaného vzorku Cuprothal oproti neleptanému značně narušen. To má za následek železo obsažené ve slitině, které se v HCl rozpouští za vzniku chloridu železnatého, který velmi rychle oxidační s rozpuštěným kyslíkem ve vodě na chlorid železitý. Nikrothal80 leptaný v HCl se oproti neleptanému nijak výrazně neliší (Obr. 22).

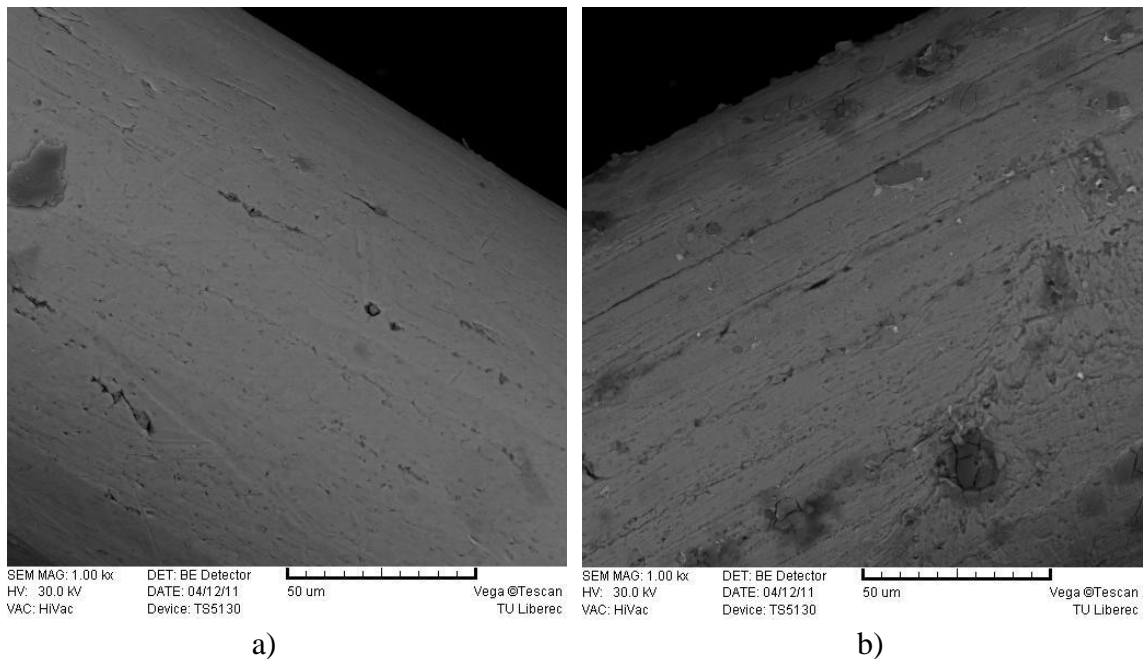
V seznamu příloh (příloha 1, 2, 3, 4) je uvedena energiově disperzní analýza (dále jen EDS) zahrnující spektrum složení vyskytujících se prvků v těchto slitinách. Tato analýza proběhla u vzorků Nikrothal80 a Cuprothal, očištěných acetonem a vzorků Nikrothal80 a Cuprothal leptaných v HCl.



Obr. 21 – SEM snímek povrchu drátku Cuprothal.

Porovnání povrchu drátku bez procesu syntézy.

a) Neleptaný vzorek b) Leptaný, na vzorku je vidět narušený povrch drátku.



Obr. 22 – SEM snímek povrchu drátku Nikrothal.

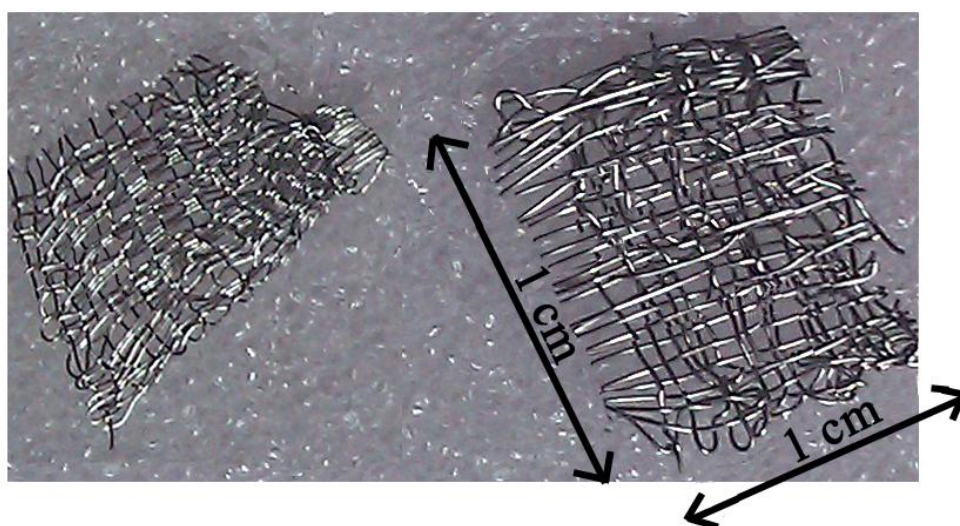
Porovnání povrchu drátku bez procesu syntézy.

a) Neleptaný vzorek b) Leptaný vzorek, povrch zůstává téměř nenarušený.

3.3. Postup experimentů a jejich výsledky

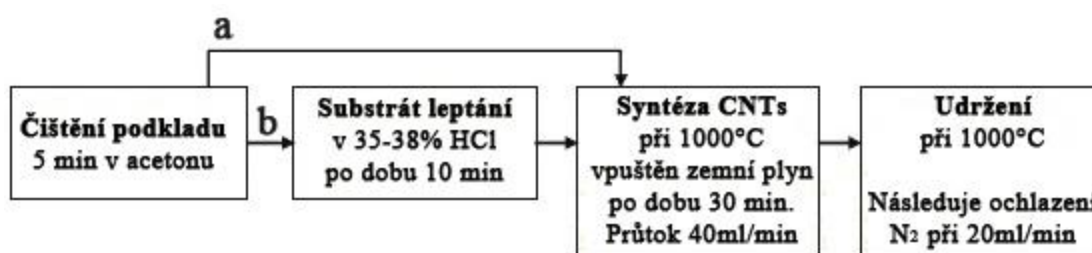
Syntéza vzorků na Nikrothal80 a Cuprothal, bez přidavku externího katalyzátoru. Ze vzorků byly ručně utkány mřížky plátňové vazby o velikosti 1 cm x 1 cm. Celkem byly v každém pokusu zkoušeny čtyři mřížky. Substráty byly nejprve vyčištěny v acetonu po dobu 5 minut, to z toho důvodu, aby se z povrchu odstranily nežádoucí nečistoty. Poté bylo se vzorky manipulováno pouze pinzetou.

Substráty byly následně leptány v HCl po dobu 10 minut za účelem zjištění vlivu leptání při růstu uhlíkových nanotrubic. Tento čas jsem zvolil po přečtení publikace [19], kde je uváděn vliv pokrytí plochy povrchu vzorku leptáním HCl.



Obr. 23 - Ručně tkané mřížky.

Zleva Cuprothal (0,125 mm) a Nikrothal80 (0,18 mm).



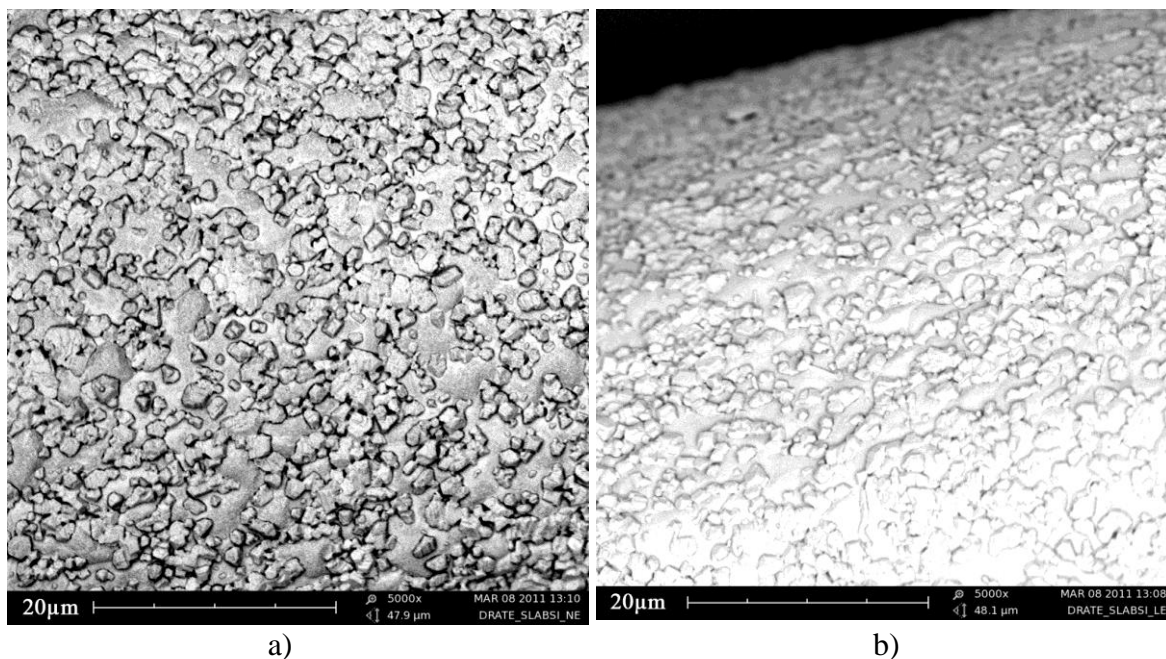
Obr. 24 - Postup CVD syntézy na mřížkách z Niktothal80 a Cuprothal.

Cílem bylo syntetizovat nanotrubičky přímo na kovové mřížce obou vzorků a to bez jakéhokoliv přidaného katalyzátoru. Pro první pokus jsme chtěli, aby teplota v peci dosáhla 900 °C. Teplota byla tedy nastavena přibližně na 800 °C, to z toho důvodu, že teplota

nastavená na regulátoru neodpovídá teplotě uvnitř pece. Teplota v peci je vždy o cca 100 °C vyšší. Průtok byl zvolen 40 ml/min, jelikož se z předešlých podobných výsledků při syntéze jevil jako ideální. Pokus tedy proběhl za následujících parametrů, teplota regulátoru byla nastavená na 800 °C, po dosažení této teploty se vpustil zemní plyn, po dobu 10 min. Teplota v peci stoupala 3°C za minutu, než dosáhla požadované teploty. Zemní plyn se nejprve na 3 minuty vpustil při 150 ml/min a nadále snížil a udržoval při průtoku 40 ml/min. Poté se plyn uzavřel a vzorky v peci chladly za vpuštění dusíku při 20 ml/min. Během pokusu se ale termočlánek v peci rozbil. Teplota v peci byla cca 1000 °C. Z literatury však víme, že takto vysoká teplota nemusí být pro růst uhlíkových nanotubic vhodná a nanotrubice se tedy nemusejí vytvořit. Po vychladnutí a vyjmutí z pece byly všechny vzorky jemně pokryty tmavým povlakem. Vzorky se odnesli na analýzu SEM. Pro správnou viditelnost se museli všechny vzorky pozlatit a to kvůli elektronovému paprsku, který snímá jen vodivé části vzorku.

Na snímcích se zjistilo, že rozdíl leptaných a neleptaných mřížek je téměř minimální. Na snímku (Obr. 25 a) je mřížka s menším průměrem drátku, jde o neleptaný Cuprothal očištěný jen v acetonu. Na povrchu drátku se vytvořili menší nerovnosti, jakési „hrbolky“ vytvořené na povrchu. Na snímku (Obr. 25 b) je mřížka s větším průměrem drátku, jde o leptaný Cuprothal, rovněž předem očištěný v acetonu. Na snímku je vidět, že ani tady se na povrchu drátku netvořily žádné vlákenné útvary. Stejně jako u neleptané mřížky se vytvořily na povrchu jen nepatrné útvary vystupující z povrchu drátu. Řekl bych, že oba tyto snímky jsou téměř stejné, snad jen u leptané mřížky se povrch „hrbolky“ zaplnil trochu více.

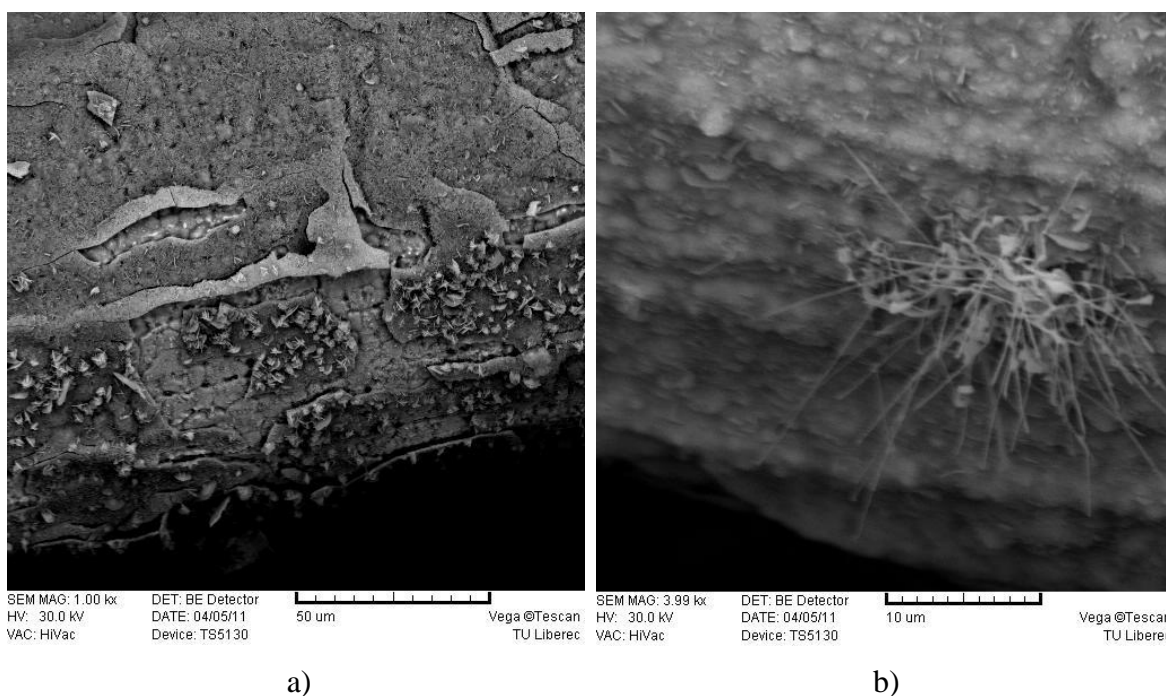
Zajímavější výsledky se ukázaly u následujících snímků. Snímek (Obr. 26 a) ukazuje vyrostlé výčnělky jakýchsi malých „destiček“ na mřížce s větším průměrem drátku, na neleptaném Nikrothal80. Tyto „destičky“ se ale vytvořily jen na některých místech povrchu. Silnější leptaná mřížka z Nikrothal80 (Obr. 26 b) vykazuje větší část stejně velikých vystouplých útvarů s menšími náznaky uhlíkových nanotubic. Na snímku (Obr. 26 b) jsou vidět nepatrné zárodky uhlíkových nanotubic (bílé tečky). U tohoto vzorku můžeme spatřit první nanotrubice. Tyto nanotrubice rostou náhodnou orientací a objevují se jen na některých místech, kde vytvářejí „trsy“, které podle měřítka na snímcích dorůstají až do délky 150 µm o průměru cca 200 nm.



Obr. 25 - SEM snímek povrchu drátku Cuprothal.

Syntetiza při 1000 °C s výdrží 10 min. při průtoku 40 ml/min.

a) Neleptaný vzorek b) Leptaný vzorek.



Obr. 26 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80.

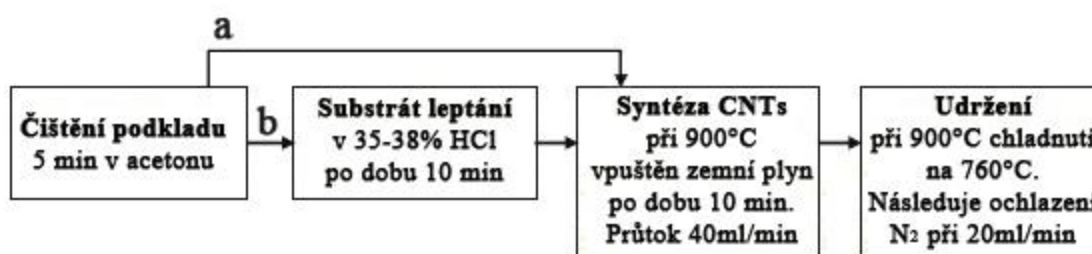
Syntetiza při 1000 °C s výdrží 10 min. při průtoku 40 ml/min.

a) Neleptaný vzorek, pohled z dálky na vytvořené destičky

b) Leptaný vzorek, je vidět „trs“ vláknitých útvarů, zřejmě uhlíkových nanotrubic.

Michal Chotěbor ve své práci [5] analyzuje vzorky vyrostlé na svých substrátech Ramanovou analýzou. Ramanova spektroskopie je pravděpodobně nejpoužívanější technika pro popis uhlíkových nanotrubic. Na základě posouzených snímků Chotěbora se snímky v tomto experimentu, které vykazují stejnou strukturu, je možné domnívat se, že se jedná o uhlíkové nanotrubice.

V dalším pokusu bude pokus o syntézu uhlíkových nanotrubic probíhat téměř shodně jako pokus minulý, jen s malými odlišnostmi. Drátky prošly zcela stejným postupem očištění a leptání stejně jako v předešlém pokusu.

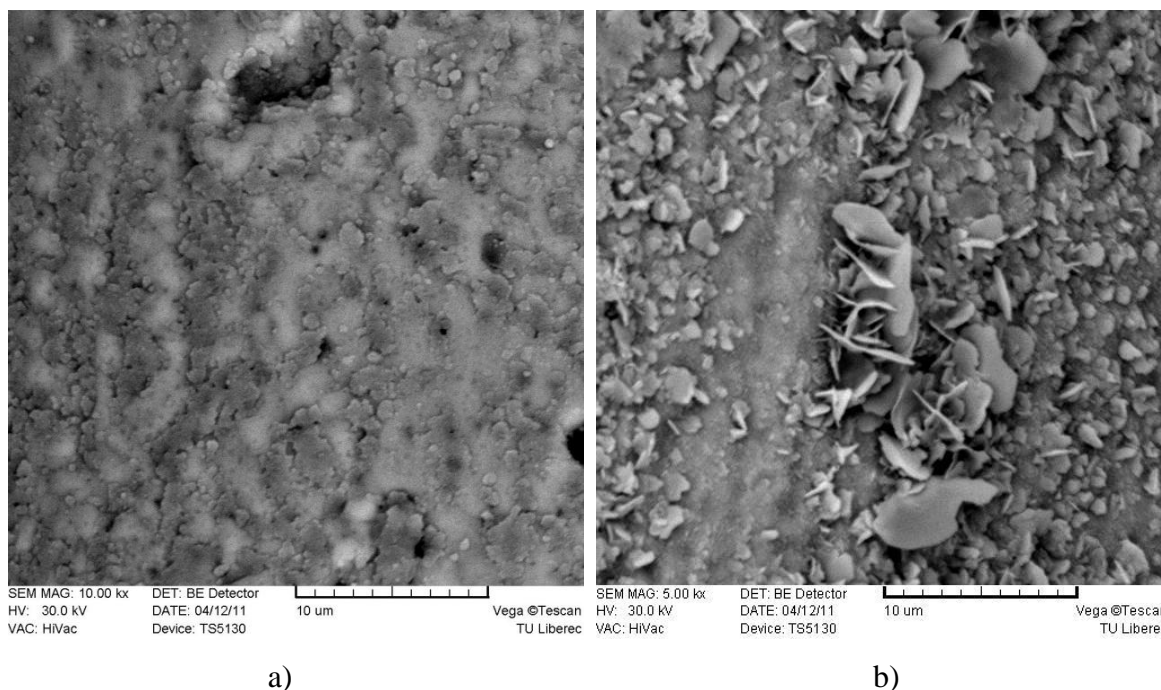


Obr. 27 - Postup CVD syntézy na mřížkách kovů Niktothal80 a Cuprothal.

V tomto pokusu jsem už přidal i čedičovou tkaninu, kterou jsem taktéž 10 min čistil v acetonu, ale neleptal. Leptáním bych tkaninu díky vysoké koncentraci HCl porušil a ta by se nedala použít pro následnou syntézu. Celkem bylo zkoušeno 6 vzorků, 2krát očištěné mřížky Nikrothal80 bez leptání a s leptáním v HCl. 2krát očištěné mřížky Cuprothal bez leptání a s leptáním v HCl. Očištěná čedičová tkanina a jeden zcela neočištěný drátek Nikrothal80. Neočištěný drátek jsem chtěl vyzkoušet z důvodu, že by nemusel vykazovat příliš velká místa obnaženosti katalyzátoru, tak jako doposud vykazovaly předchozí vzorky po čištění acetonem a leptání v HCl.

Při tomto pokusu už byl termočlánek v peci opravený a tak jsme mohli znát následnou teplotu v peci. Pec se tentokrát vyhřívala 2 °C/min a regulátor byl nastaven na 763 °C. Teploměr v peci ukazoval hodnotu 899 °C. Průtok byl po konzultaci zvolen na 20 ml/min a doba pouštění plynu byla prodloužena na 15 min, poté následovalo chladnutí vzorků za vpuštění dusíku při 20 ml/min. Během tohoto pokusu pro změnu při dosažení 902 °C a vypnutí zahřívání spadla teplota během 15 min na 763 °C, to díky mezeře při styku mezi křemennou trubicí a pecí. Vzorky museli projít stejně jako v předešlém pokusu pozlacením.

Na Cuprothalu (Obr. 28 a) očištěného jen v acetonu jsou vidět zřejmě nepatrné zárodky uhlíkových nanotrubic. Cuprothal, který byl očištěný a následně leptaný v HCl (Obr. 28 b) měl povrch hojně pokryt vytvořenými „destičkami“.

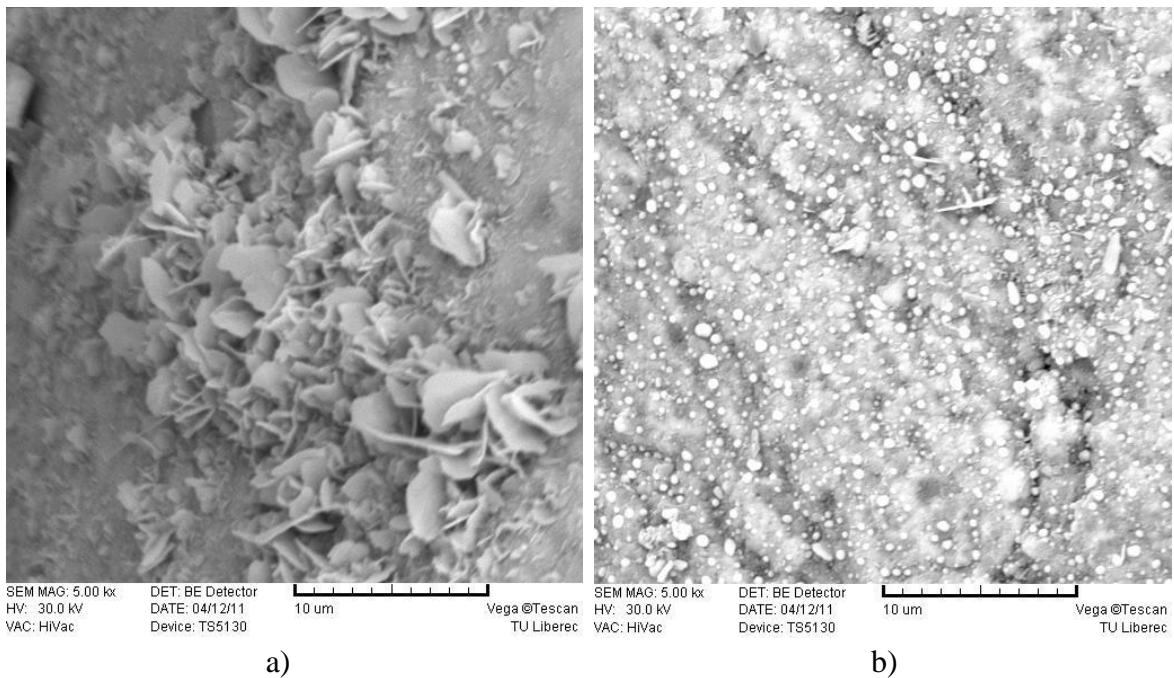


Obr. 28 – SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80.

Syntetiza při 902 °C s výdrží 10 min. při průtoku 40 ml/min.

a) Neleptaný vzorek b) Leptaný vzorek, povrch pokrytý vytvořenými destičkami.

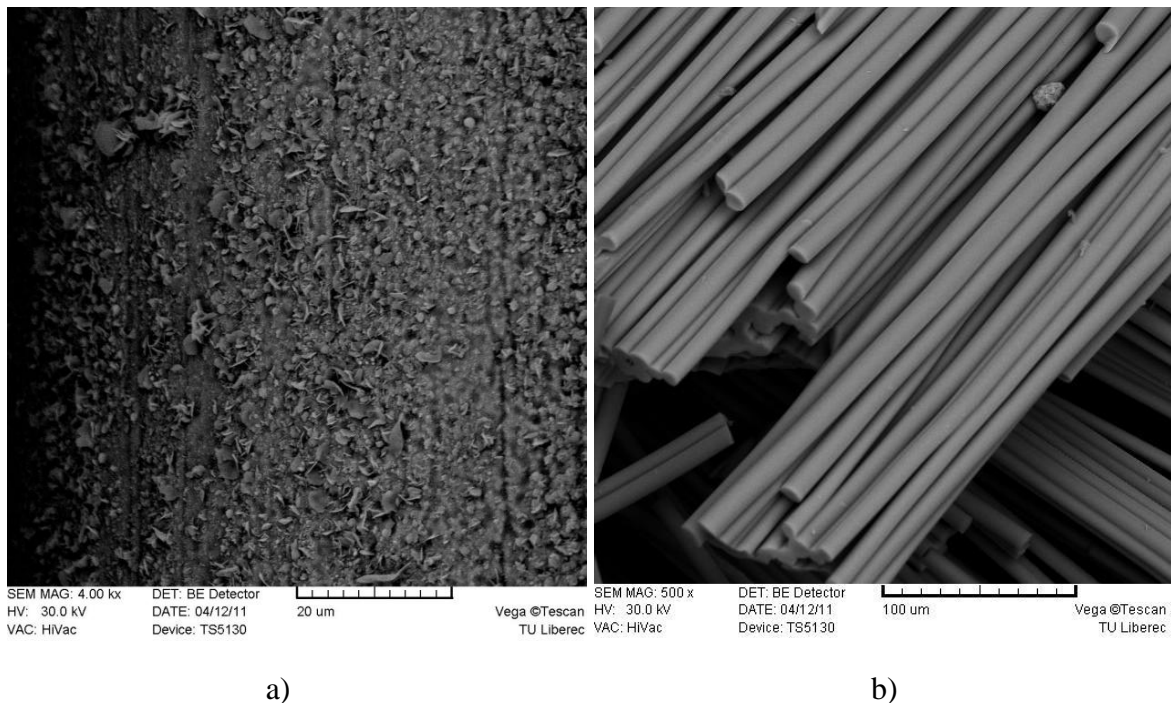
Nadšení nebylo ani u acetonem čištěného Nikrothalu80, ten připomínal povrch spíše slabšího leptaného Cuprothalu. Povrch byl místy pokryt „destičkami,“ ale nanotrubičky na vzorku nikde nebyly (Obr. 29). Nikrothal80, který nebyl ani očištěn, ani leptán vykazoval jen hustě porostlou plochu „destičkami“, ani tady se nanotrubičky neobjevily (Obr. 30 a). Nejlépe dopadl očištěný a leptaný Nikrothal80, ten vykazoval již při prvních snímcích viditelné stopy zárodků nanotrubic (Obr. 29 b), které bohužel zřejmě nevyrostly kvůli rychlému ochlazení pece, během 15 min z 902 °C na 763 °C. Celý pokus se musí kvůli správným výsledkům opakovat. Čedičová tkanina vysokou teplotou v peci ztuhlala a značně se lámala, pro větší manipulaci by byla téměř nepoužitelná. Ani tady nebyl zaznamenán žádný výskyt uhlíkových nanotrubic.



Obr. 29 – SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80.

Syntetéza při 902 °C s výdrží 10 min. při průtoku 40 ml/min.

a) Neleptaný vzorek b) Leptaný vzorek, na vzorku jsou vidět zárodky nanotrubic.

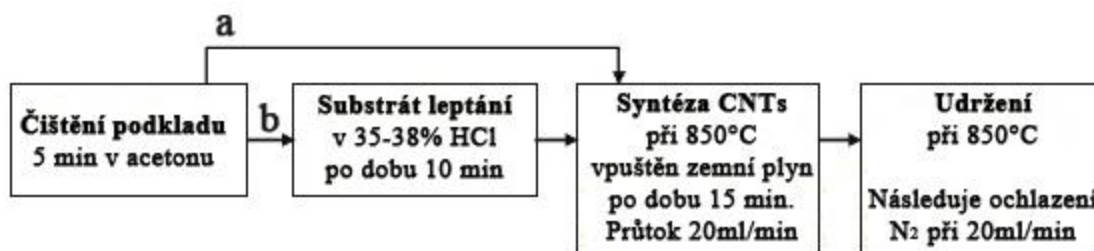


Obr. 30 – SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80 a čedičové tkaniny.

Syntetéza při 902 °C s výdrží 10 min. při průtoku 40 ml/min.

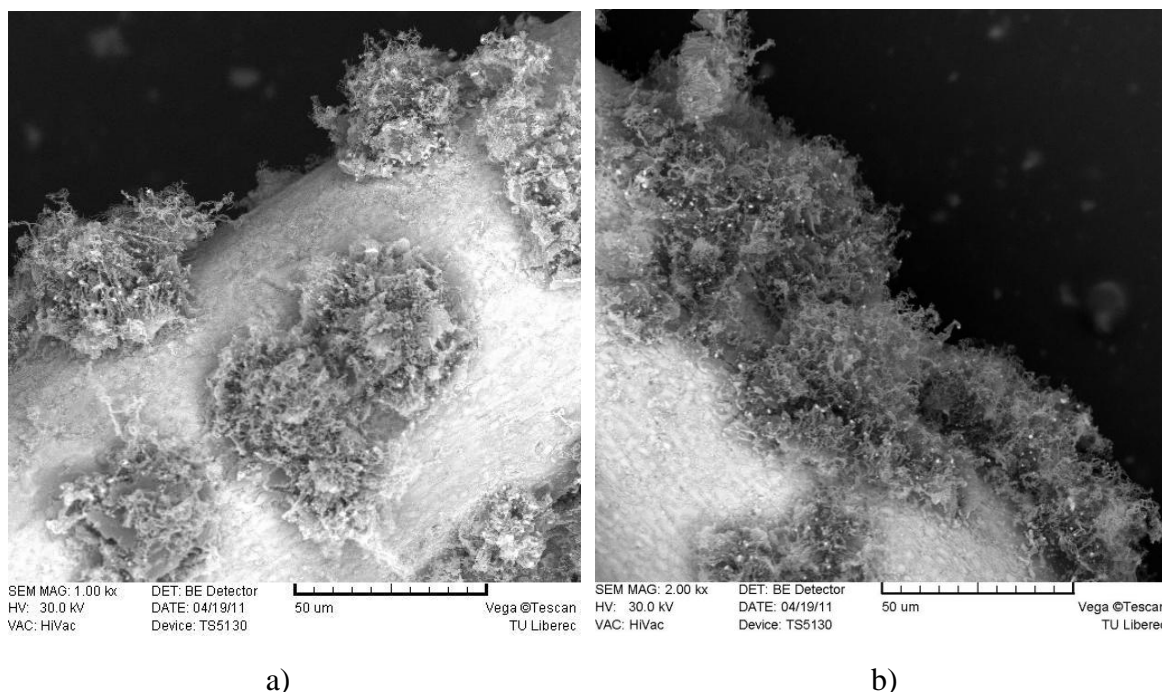
a) Neočištěný vzorek Nikrothal80 b) Čedičová tkanina, vzorek zůstává nedotčen.

V dalším pokusu byly rovněž zkoumány vzorky jako v předešlém pokusu. Tímto pokusem se mělo dosáhnout požadovaných teplot, kterých se v předešlém pokusu nedosáhlo, jedná se o udržení teploty v peci během doby vpouštění zemního plynu. V tomto pokusu dosáhla teplota v peci 850 °C, za průtoku 20 ml/min s výdrží teploty v peci 15min. Tento pokus proběhl bez potíží.



Obr. 31 - Postup CVD syntézy na mřížkách kovů Nikrothal80 a Cuprothal.

Neleptaný Cuprothal byl porostlý spíše nežli uhlíkovými nanotrubice uhlíkovými vlákny (Obr. 32 a). Na povrchu se vytvořily „ostrovy“ těchto uhlíkových nanovláken. Vzdálenost mezi jednotlivými ostrovy byla v rozmezí 20 - 60 μm . Tyto „ostrovy“ tvořily husté náhodně rostoucí uhlíkové nanovláčenné útvary. Tato nanovláčka dosahovala maximálních průměrů 100 nm. Uhlíkové nanotrubice se v těchto shlucích vyskytovaly jen zřídka. Na povrchu leptaného Cuprothalu se rovněž objevovaly „ostrovy“ (Obr. 32 b). Vzdálenost těchto ostrovů byla menší, pohybovala se okolo 20 - 40 μm . „Ostrovy“ byly rovněž tvořeny shluky uhlíkových náhodně orientovaných nanovláčenných útvarů. Ty byly jen o něco málo hustěji porostlejší s větším výskytem uhlíkových nanotrubic, nežli neleptaný Cuprothal. I tato nanovláčka dosahovala maximálních průměrů 100 nm.



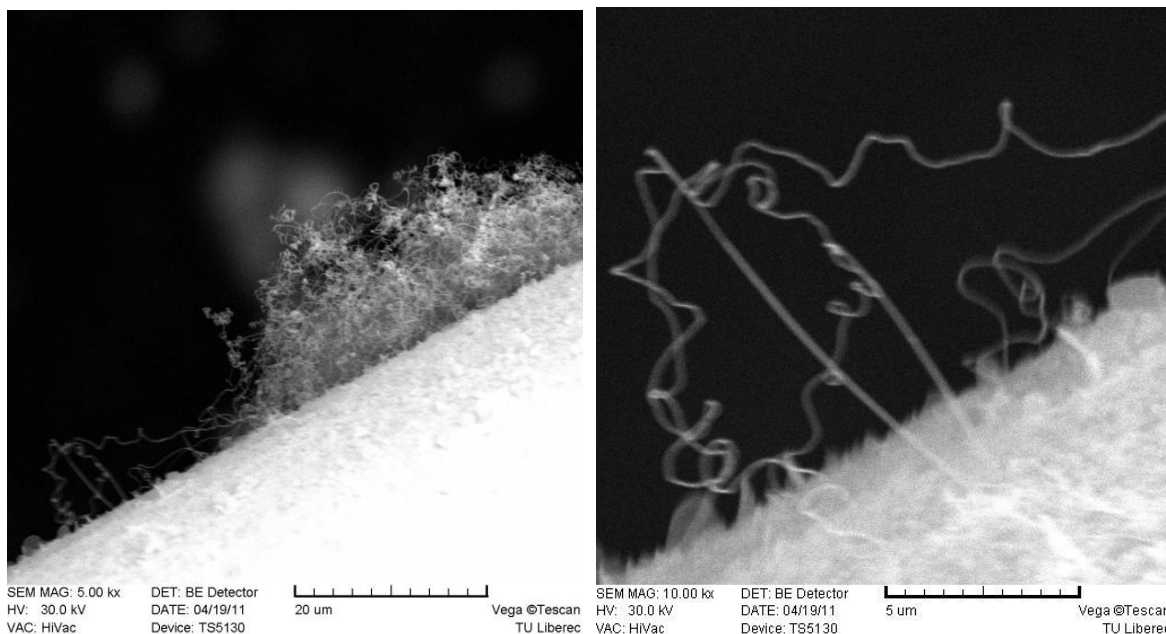
Obr. 32 - SEM snímek povrchu drátku Cuprothal.

Syntéza při 850 °C s výdrží 15 min. při průtoku 20 ml/min.

- a) Neleptaný vzorek, pohled z dálky na „ostrovy“ uhlíkových nanovláken
- b) Leptaný vzorek, pohled z dálky na „ostrovy“ uhlíkových nanovláken.

Dále byl zkoumán neleptaný Nikrothal80. Povrch drátku je tvořen z velké většiny jen nerovnostmi povrchu (menšími „hrbolký“), tak jako při prvních pokusech. Občasný výskyt uhlíkových nanotrubic je vidět na snímku (Obr. 33). Tyto nanotrubicе vyrůstají z „chuchvalců“ rozkládajících se na povrchu drátku o průměrech přibližně 40 µm. Průměr těchto uhlíkových nanotrubic je přibližně 200 nm, avšak délku není možné změřit z důvodu jejich neorientovaného propletení. Výška „chuchvalců“ vyrůstajících od povrchu drátku se pohybuje kolem 30 µm.

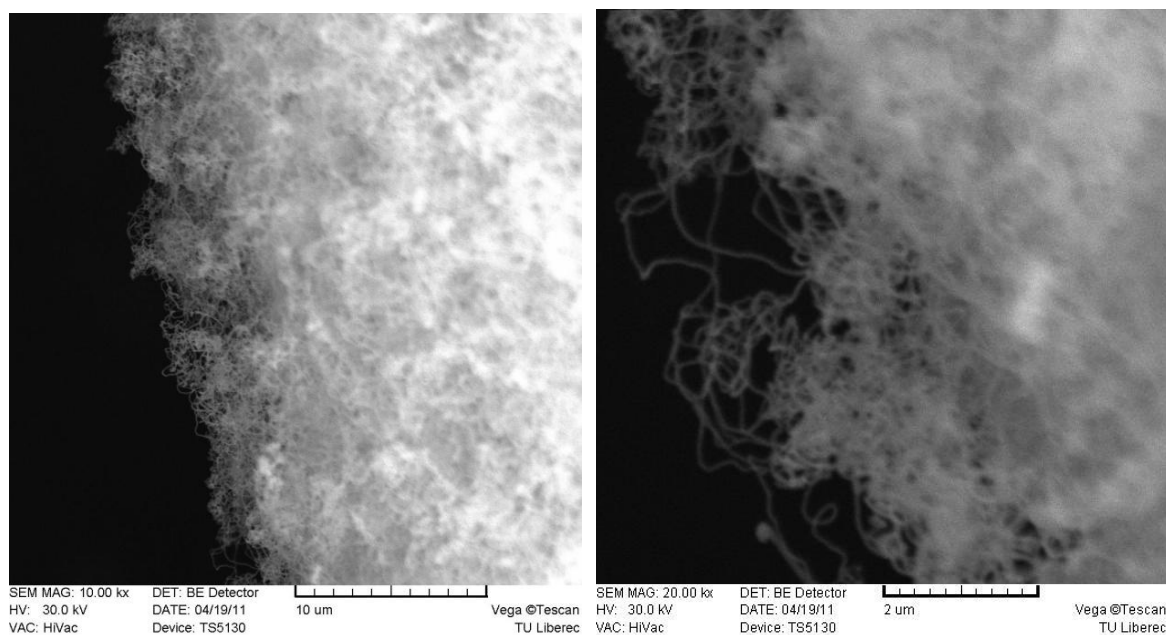
V tomto pokusu prokazoval nejlepší výsledky leptaný Nikrothal80 (Obr. 34). Kompletně celý povrch drátku byl pokryt hustými „chuchvalci“ uhlíkových nanotrubic. Průměr těchto uhlíkových nanotrubic je stejný, přibližně 200 nm. Narostlé „chuchvalce“ dosahovali do výšky 10 µm. Při těchto nastavených parametrech je zřejmé, že není možné dosáhnout přerůstání uhlíkových nanovláken (zřejmě CNTs) přes mezery mezi drátky.



Obr. 33 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80. (Vpravo zvětšený snímek).

Syntéza při 850 °C s výdrží 15 min. při průtoku 20 ml/min.

Neleptaný vzorek, „chuchvalec“ uhlíkových nanotrubic.

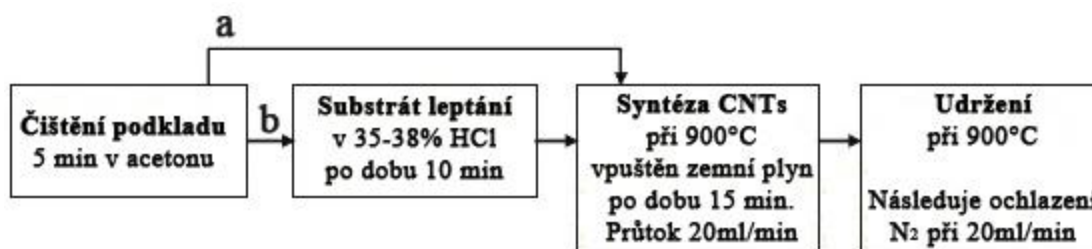


Obr. 34 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80. (Vpravo zvětšený snímek).

Syntéza při 850°C s výdrží 15 min. při průtoku 20 ml/min.

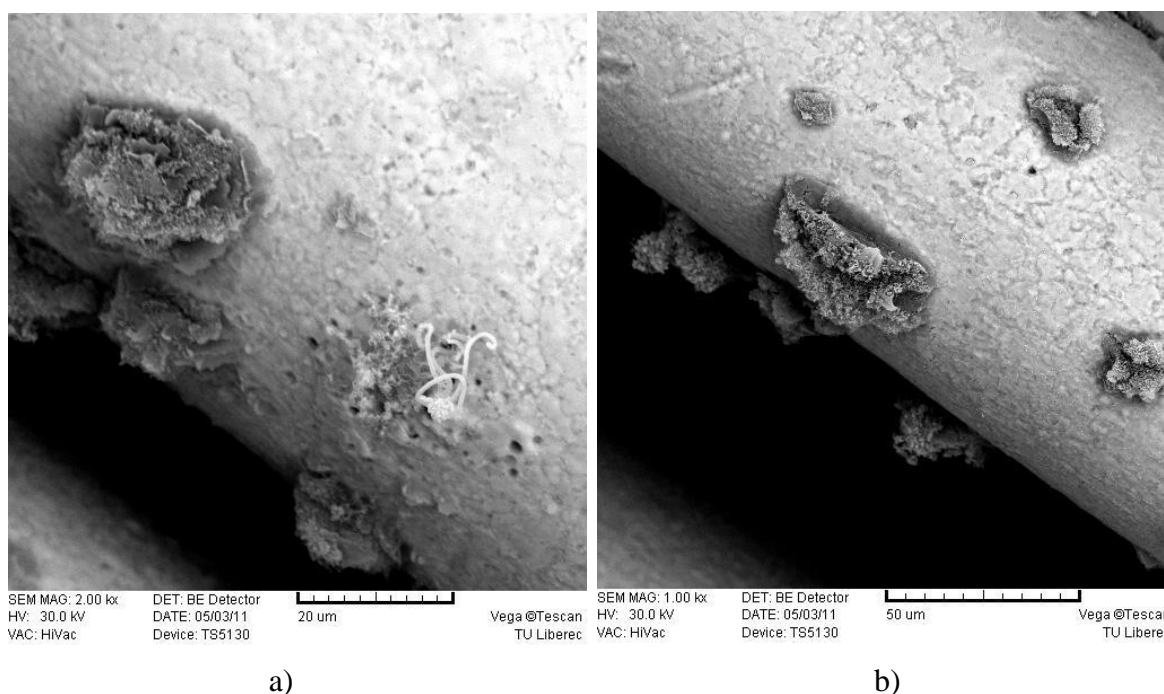
Leptaný vzorek, povrch pokrytý „chuchvalci“ uhlíkových nanotrubic.

V dalším pokusu, oproti pokusu minulém, byla teplota v peci stanovena na 900 °C, průtok 20 ml/min s výdrží teploty 15 min. zůstal stejný.



Obr. 35 - Postup CVD syntézy na mřížkách kovů Nikrothal80 a Cuprothal.

Na neleptaném Cuprothalu (Obr. 36 a) se tak jako v pokusu předešlém tvořily „ostrovy“ uhlíkových nanovláken, tyto vláknenné útvary ale neobsahovaly oproti předešlému pokusu téměř žádné uhlíkové nanotrubičky, hustota tohoto porostu se tedy zdála neměnná. Leptaný Cuprothal (Obr. 36 b) se jevil na první pohled zcela stejně jako Cuprothal neleptaný, na snímcích nebyl žádný výrazně viditelný rozdíl mezi těmito upravenými vzorky. U obou těchto vzorků dosahovaly průměry „ostrovů“ 10 - 20 μm, avšak vzdálenost oproti syntéze při 850 °C byla podstatně větší.



a)

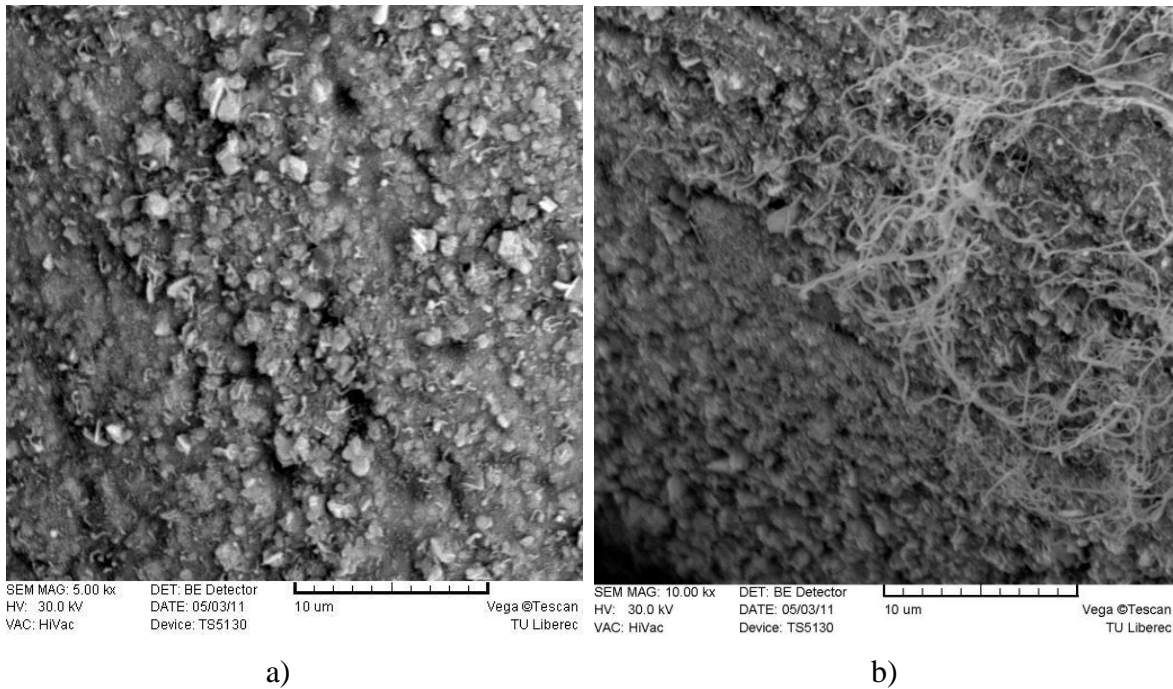
b)

Obr. 36 - SEM snímek povrchu drátku Cuprothal.

Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 20 ml/min.

- a) Neleptaný vzorek, pohled z dálky na „ostrovy“ uhlíkových nanovláken
- b) Leptaný vzorek, pohled z dálky na „ostrovy“ uhlíkových nanovláken.

Větší rozdíl nebyl patrný ani u neleptaného a leptaného Nikrothal80 (Obr. 37). Oba tyto vzorky byly po celém povrchu pokryty výstupky. V důsledku zalepení katalyzátorů se na povrchu objevily jen útvary „destiček“. Jen na leptaném Nikrothal80 se v malé míře, na různých místech objevily náhodně orientované uhlíkové nanotrubičky. Průměry těchto uhlíkových nanotrubic nedosahovaly více jak 100 nm.

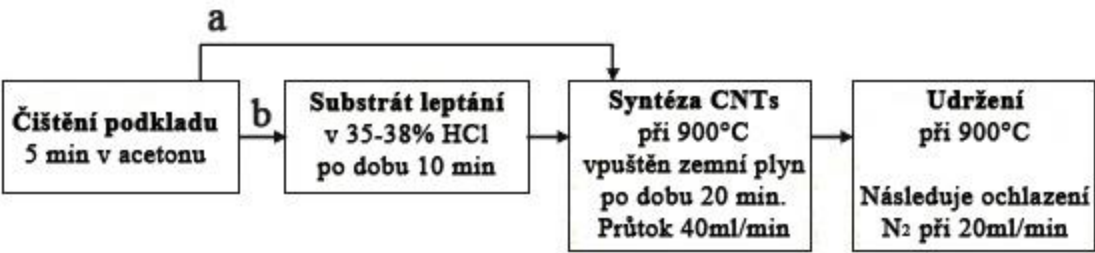


Obr. 37 – SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80.

Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 20 ml/min.

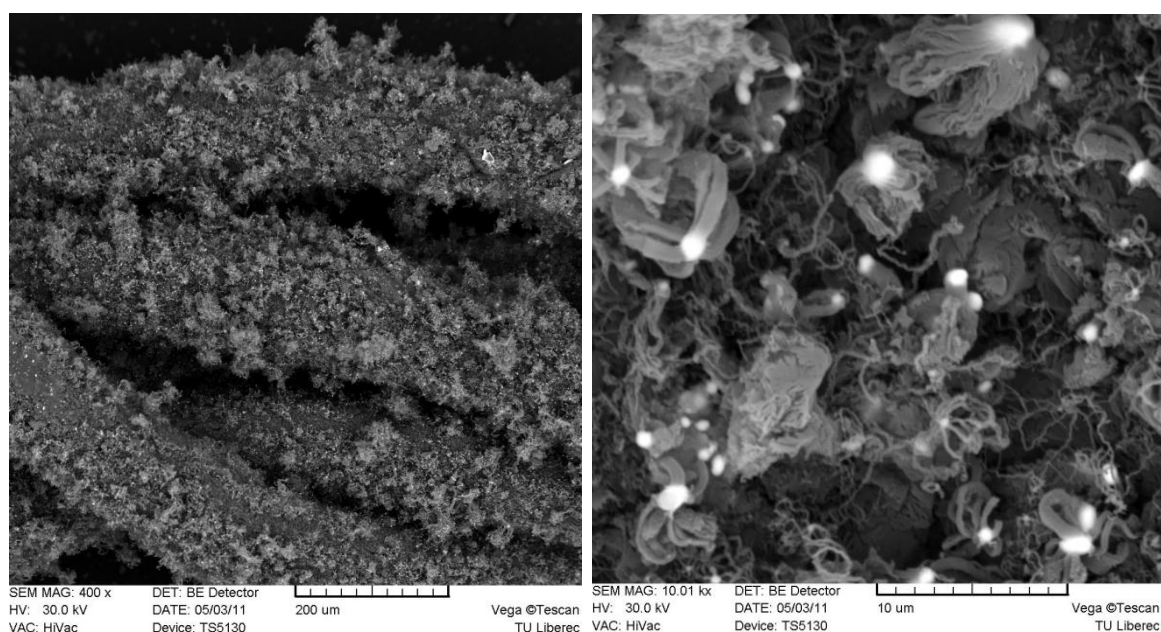
a) Neleptaný vzorek b) Leptaný vzorek, občasný výskyt uhlíkových nanovláken.

V dalším pokusu byla teplota v peci stanovena rovněž na 900 °C, avšak průtok byl oproti předchozímu pokusu zvětšen na 40 ml/min, výdrž teploty zůstala 15 min. Všechny vzorky, vyndané po ochladnutí z pece byly viditelně pokryty rovnoměrným hrubým uhlíkovým depozitem.



Obr. 38 - Postup CVD syntézy na mřížkách kovů Nikrothal80 a Cuprothal.

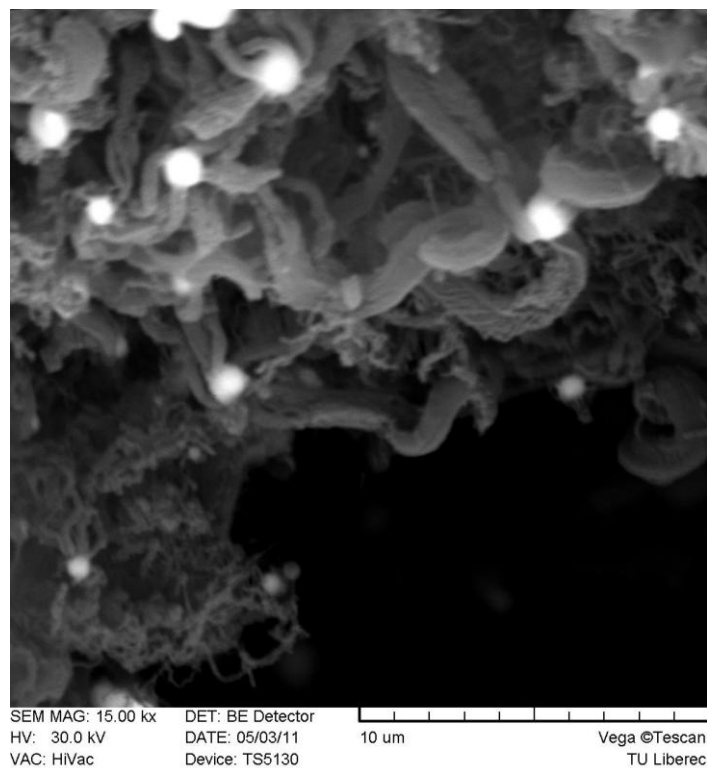
Neleptaný Cuprothal (Obr. 39) byl po celém povrchu pokryt uhlíkovými vlákny a trubicemi dosahujícími délky až 80 μm . Vyroslá vlákna byla převážně stočená, některá dokonce spirálovitého tvaru. Průměry uhlíkových vláken dosahovaly až 3 μm . Na zvětšeném snímku (Obr. 39) jsou vidět bílé tečky. Tyto bílé tečky se objevují na konci některých uhlíkových vláken. Jejich vznik se nám však doposud nepovedl objasnit. Možnou verzí onoho vzniku je vyhnání katalytického materiálu na konec vlákna, v konečné fázi růstu vlákna zůstává katalytický materiál na jejím povrchu, kde je při pozorování následovně prosvícen elektronovými paprsky skenovacího mikroskopu.



Obr. 39 - SEM snímek povrchu drátku Cuprothal. (Vpravo zvětšený snímek).

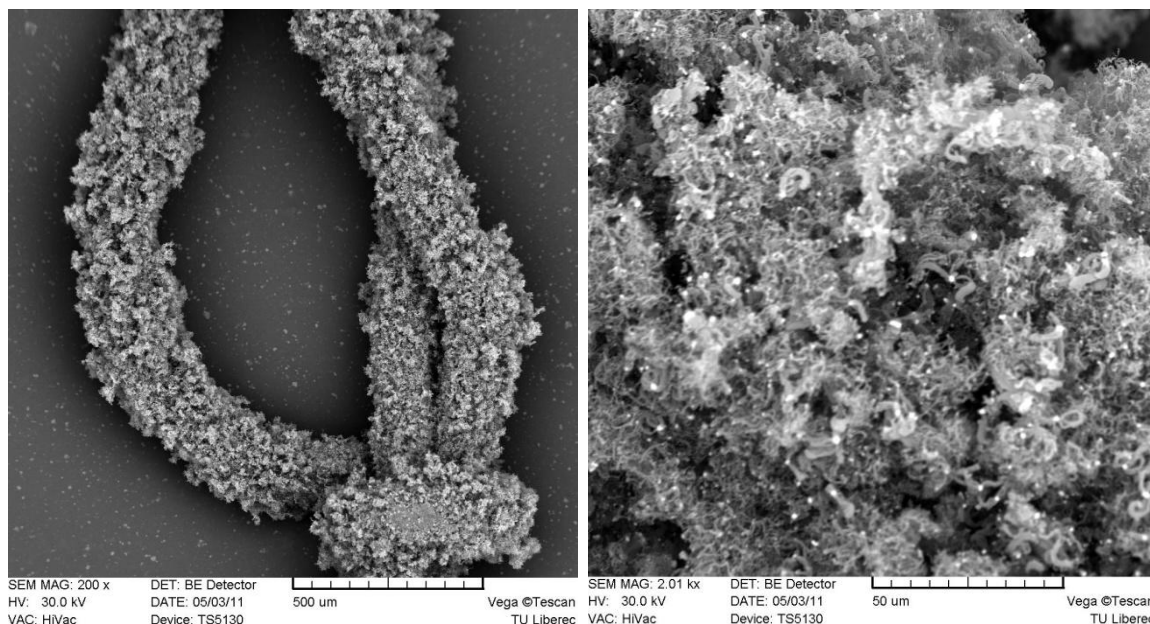
Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 40 ml/min.

Neleptaný vzorek, pohled z dálky a pohled z blízka.



Obr. 40 - SEM snímek uhlíkových vláken na neleptaném Cuprothalu.

Leptaný Cuprothal (Obr 41) je stejně jako Cuprothal neleptaný pokryt po celém povrchu uhlíkovými nanotrubicemi dosahujícími délky až 80 μm , za to s větším množstvím uhlíkových nanovláken. Tato nanovlákná rostou náhodnou orientací, jejich délka se nedá změřit, nanovlákná jsou totiž do sebe zapletená. Jejich průměr je nejčastěji okolo 100 nm. Některé průměry vláken dosahují až 1,5 μm . I zde jsou na zvětšeném snímku vidět bílé tečky (Obr 41).

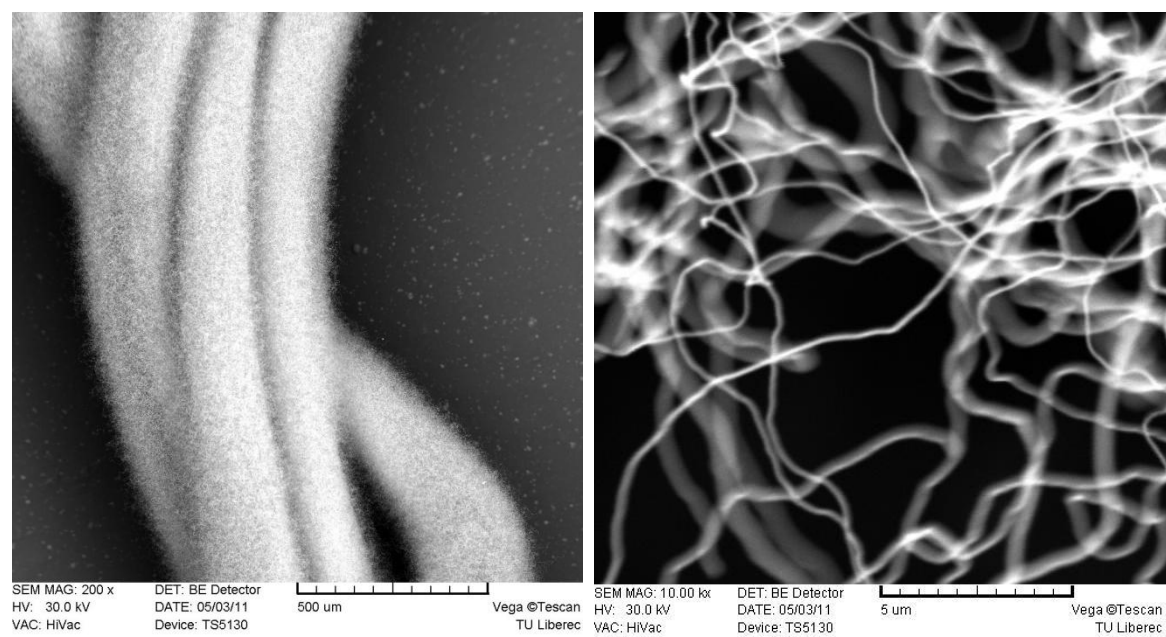


Obr. 41 - SEM snímek povrchu drátku Cuprothal. (Vpravo zvětšený snímek).

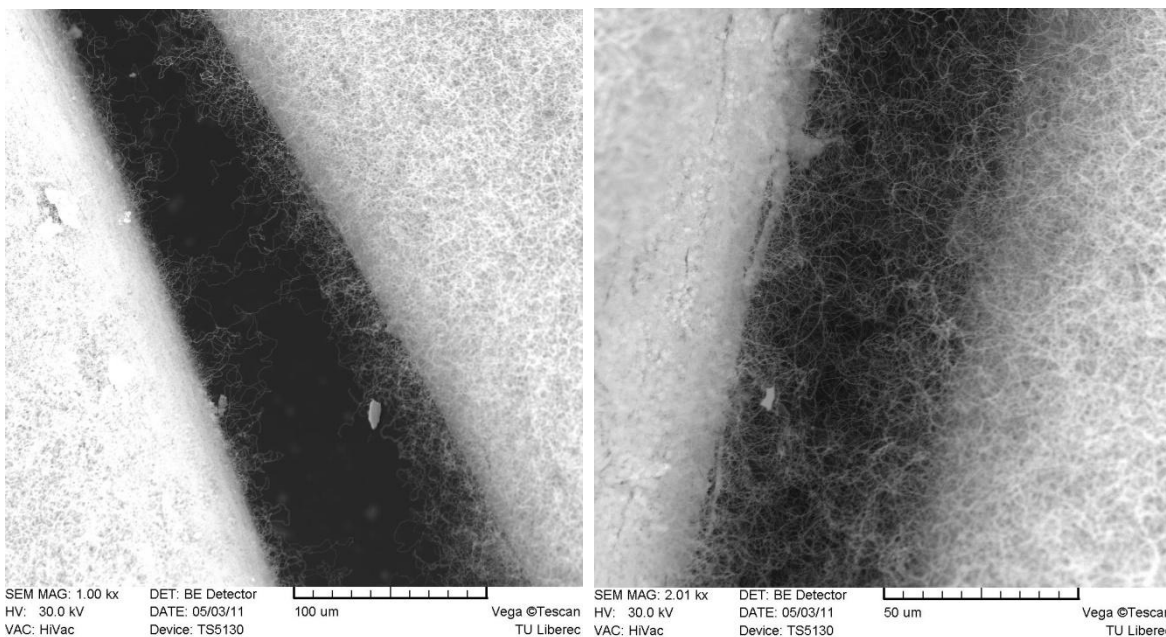
Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 40 ml/min.

Leptaný vzorek, pohled z dálky a pohled z blízka.

Povrch neleptaného nikrothal80 byl kompletně pokryt prvky ve tvaru destiček, které mohou být katalyzátorem pro růst uhlíkových nanotrubic. Ty jsou rozloženy po celém povrchu drátku tak jako u mnohých předem zkoumaných vzorků, nicméně skrze tyto místa vyrůstají v poměrně hustém seskupení uhlíkové nanotrubice. Tyto tenké a velmi dlouhé nanotrubice o průměrech 100 – 200 nm pokrývají kompletně celý povrch drátku. Snímek (Obr. 42) ukazuje, že při bližších vzdálenostech (až stovky mikrometrů) se mezi dvěma drátky uhlíková nanovláknata natahují a vzájemně spojují. Na snímku (Obr. 43) se vlákna vzájemně spojují a vyplňují tak prostor mezi oběma drátky.

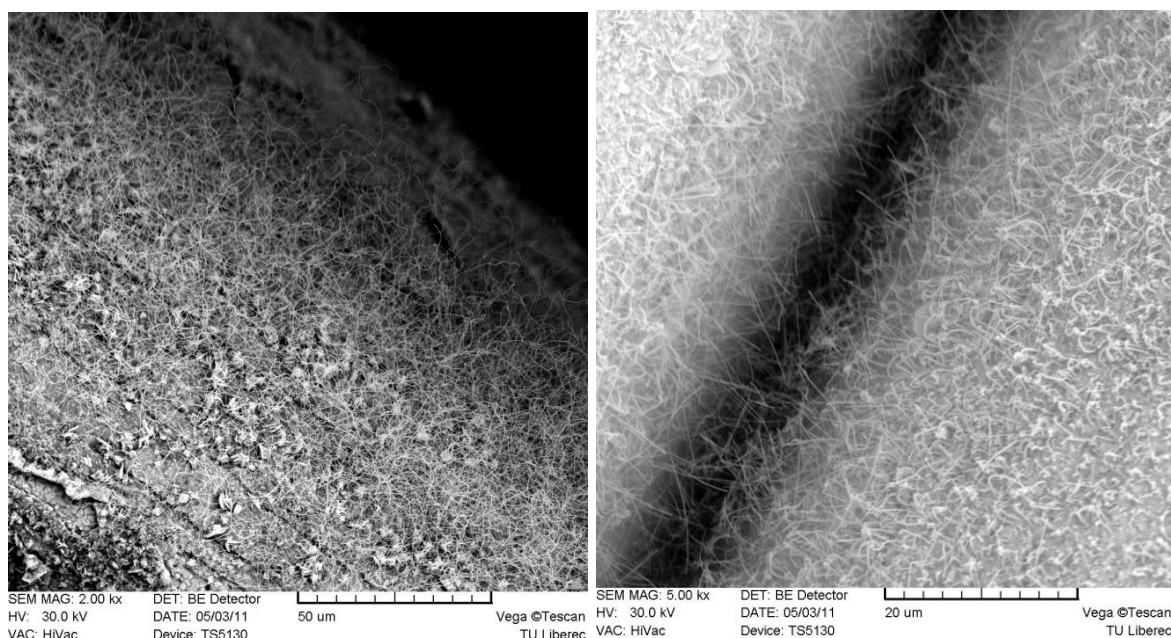


Obr. 42 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80. (Vpravo zvětšený snímek).
 Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 40 ml/min.
 Neleptaný vzorek, pohled z dálky a pohled z blízka na uhlíkové nanotrubičky.



Obr. 43 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80. (Vpravo zvětšený snímek).
 Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 40 ml/min.
 Neleptaný vzorek, pohled z dálky, uhlíkové nanotrubičky se vzájemně spojují.

I povrch leptaného nikrothal80 byl kompletně pokryt prvky ve tvaru destiček, které mohou být katalyzátorem pro růst uhlíkových nanotrubic. Tyto uhlíkové nanotrubice o stejných průměrech 100 – 200 nm ovšem nebyly tak husté jako u Nikrothal80 neleptaného. Na snímku (Obr. 44) je vidět, že nanotrubice rostou kolmo k povrchu drátku a vzájemně se tak neproplétají. Nanotrubice dorůstají jen do délky 10 μm a nedá se tak říci, že by se mohly na větší vzdálenost mezi sebou vzájemně spojovat.



Obr. 44 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80. (Vpravo zvětšený snímek).

Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 40 ml/min.

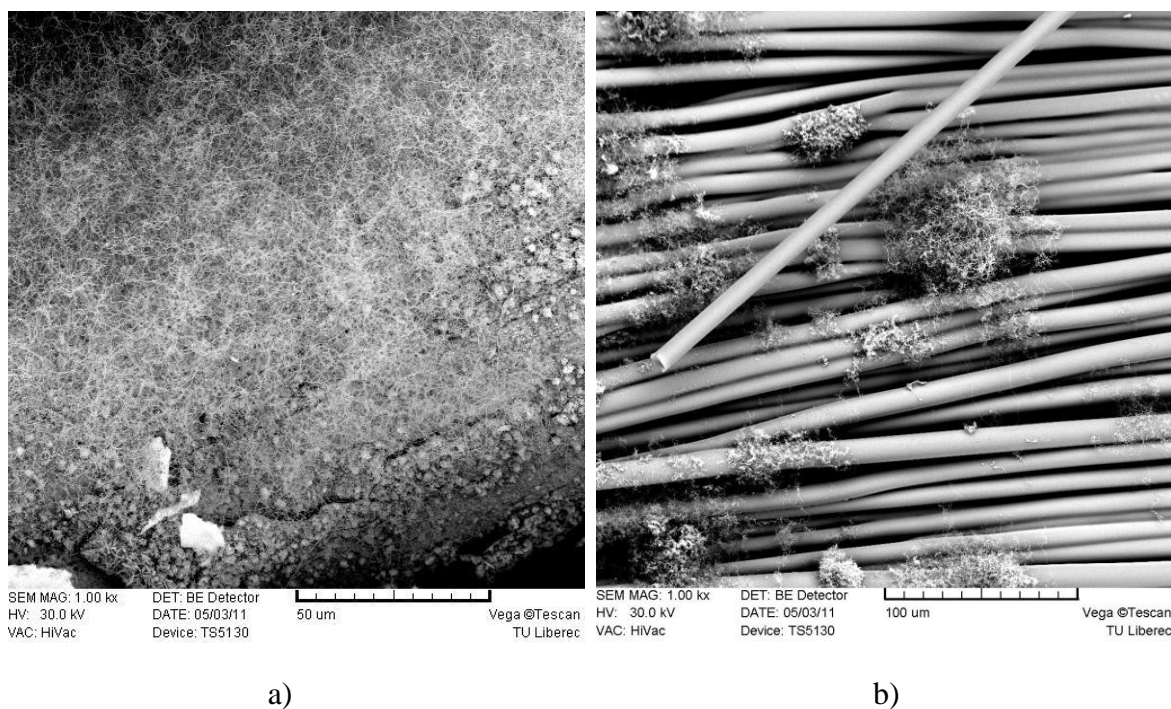
Leptaný vzorek, pohled z dálky, uhlíkové nanotrubice se vzájemně spojují.

Dále byl zkoušen i zcela neočištěný Nikrothal80. Povrch pokrytý zalepenými katalytickými částmi ve tvaru destiček byl stejný jako u vzorku leptaného a neleptaného. Bližší zkoumání ukázalo, že povrch drátku je pokryt hustými a dlouhými vlákny, zřejmě uhlíkovými nanotubicemi a to jen v některých místech. Drátek byl nanotubicemi pokryt nerovnoměrně a ne zcela všude. I u těchto uhlíkových nanotrubic se pohyboval průměr okolo 100 – 200 nm. Délka uhlíkových nanotrubic dosahovala délky až 40 μm .

V předchozích měřeních byla se vzorky drátku zkoumána jako doplněk i čedičová tkanina. Tuto tkaninu vyrábí firma Basaltex a.s. Průměr vlákna této tepelně odolné, nehořlavé tkaniny se pohybuje v rozmezí 9 - 12 μm . Pracovní teplota tohoto materiálu se udává od - 200 °C až do + 700 °C. Hustota čedičových vláken je při 20 °C 2900 kg/m^3 . Pevnost

v tahu je udávána od 1850 do 2150 MPa. Podle udávaného chemického rozboru se jedná o křemičito-železnato-vápenato-hořečnato-hlinito-sodné vlákno. Důležitou sloučeninou je v tomto chemickém složení oxid železitý (Fe_2O_3), který tvoří méně než 5 % hmotnosti vlákna.

Čedičová tkanina během těchto pokusů ale nevykazovala žádné změny v podobě nárůstu uhlíkových nanovláken či nanotrubic. Až pokus za parametrů 900 °C s výdrží 15 min a průtoku 40 ml/min ukázal, že je možný nárůst těchto nanočástic na jejím povrchu, avšak v tomto pokusu se nanočástice nevyskytovaly na celém jejím povrchu. Na snímku (Obr. 45) je vidět, porostlý povrch jednotlivých vláken čedičové tkaniny uhlíkovými nanotrubicemi. Uhlíkové nanotrubice rostoucí náhodnou orientací vyrůstají převážně z „trsů“. Tyto „trsy“ uhlíkových nanotrubic rostou na povrchu vláken čediče do délky až 100 μm . Délka uhlíkových nanotrubic rostoucích z „trsů“ dosahuje délek až 30 μm . Průměry těchto nanotrubic se pohybují okolo 100 nm.



Obr. 45 - SEM snímek povrchu drátku Nikrothal80 a čedičové tkaniny.

Syntéza při 900 °C s výdrží 15 min. při průtoku 40 ml/min.

- a) Neočištěný Nikrothal80, pohled z dálky na „chomáče“ uhlíkových nanotrubic
- b) Čedičová tkanina, pohled z dálky na „trsy“ uhlíkových nanovláken

3.4. Doporučení pro další výzkum

Pro další výzkum věnující se laboratorní výrobě se nabízí několik možných doporučení.

Možnou změnou by mohla být změna hlavního zdroje uhlíku ze zemního plynu na čistý metan, etan nebo acetylen či propan-butan. Pak by zřejmě vznikalo méně nečistot a vedlejších produktů. Je totiž možné, že přechodem na tyto čisté plyny by se zlepšila tvorba růstu uhlíkových nanotubic. Dále by bylo vhodné předejít možnému kolísajícímu průtoku plynu tak, že by plyn byl odebírán přímo z vysokotlaké lahve. Kolísavý průtok má totiž značný vliv na tvorbu uhlíkových nanotubic. Z praktického hlediska by také bylo vhodné použít větší pec, aby bylo možné zkoumat rovnoměrnost nárůstu uhlíkových nanotubic na větších plochách (respektive větších mřížkách).

Při pokusech bylo pozorováno, že porost uhlíkových nanočástic se objevuje spíše na vrchní straně substrátu, nežli na spodní. Možná příčina tohoto efektu může souviset s průtokem plynu mezi křemennou lodičkou a substrátem, který je na lodičce umístěn. Proto lze pro další experimenty doporučit, aby místo lodičky byly vyzkoušeny jiné tvary umožňující plynu volný průchod kolem vzorku. Vzorek by mohl být uchycen tak, aby se nacházel výškově ve středu křemenné trubice a plyn tak mohl volně proudit.

Rovněž doporučuji potvrdit v následných experimentech Ramanovou spektroskopií výskyt uhlíkových nanotubic na syntetizovaných vzorcích. Je to pravděpodobně nejpoužívanější technika pro popis uhlíkových nanotubic. Výsledek analýzy by ukázal, zda se jedná o skutečný výskyt uhlíkových nanotubic nebo jen o uhlíková nanovlákna.

Vzhledem ke spojování uhlíkových nanotubic na určitou vzdálenost se domnívám, že trubice se nespojují, ale přerůstají z jedné strany na druhou. Z literární rešerše vyplývá, že neexistují články (nebo alespoň nebyly nalezeny), které by se tomuto věnovaly, proto je nutný další výzkum detailně zaměřený na toto téma, na jaké skutečné vzdálenosti je možné „přemostit“ uhlíkovými nanotubicemi drátky a za jakých konkrétních podmínek. Neboť toto má zásadní vliv na účinnost výsledného filtru a jeho konkrétního využití

Pro další výzkum bych doporučil hlubší výzkum čedičové tkaniny, která v tomto experimentu byla při 900 °C značně zkřehlá a lámala se. Menší teplota v peci během syntézy by zřejmě nevedla k narušení její struktury a následné lámavosti. V případě dobrých výsledků by následně mohla sloužit rovněž jako filtrační materiál.

4. Závěr

Záměrem této bakalářské práce bylo, pokusit se vyrobit uhlíkové nanotrubice na speciálních substrátech, za účelem vytvoření filtračního zařízení a to za skromných laboratorních podmínek. Řadou pokusů se podařilo dojít od zárodků uhlíkových nanotrubic až k tenkým a dlouhým nanotrubicím (pravděpodobně MWCNTs), jejichž průměry dosahovaly hodnot 100 - 200 nm.

Experiment potvrdil mnoho závislostí mezi nastavenými parametry a vzniklými produkty. Jedním z důležitých faktorů je volba katalyzátoru, v našem případě byl již katalyzátor ve vzorcích obsažen. Slitiny Nikrothal80 a Cuprothal se projeví svým složením jako dobrý podpůrný materiál pro nárůst uhlíkových nanotrubic na jejím povrchu. Při vhodně nastavených parametrech, vnikala na jejich povrchu poměrně rovnoměrná a hustá vrstva nejen uhlíkových nanovláken, ale i uhlíkových nanotrubic.

Vytvořením mřížek ze slitin drátků se uhlíkové nanotrubice začaly na bližší vzdálenost mezi drátky (jak je vidět ze snímků ze SEM) do 100 μm vzájemně spojovat. Všechny výsledky pokusů k tomu však nevedly. Těchto dobrých výsledků se dostavilo až za pokusu s parametry: teplota v peci 900 $^{\circ}\text{C}$ s výdrží 15 min a průtokem 40 ml/min. Důležitým parametrem pro syntézu je i reakční teplota. Pokud je teplota v peci nastavená příliš vysoko (1000 $^{\circ}\text{C}$ a výše), může dojít k zastavení reakce růstu uhlíkových nanotrubic. Naopak menší teplota (700 $^{\circ}\text{C}$ a méně) může být pro růst uhlíkových nanotrubic nedostačující. Velmi důležité je i nastavit správnou hodnotu průtoku zemního plynu. Vysoký průtok (nad 70 ml/min) může vést k nedokonalému rozložení plynu a k pokrytí vzorků silným uhlíkovým nánosem, který znemožní růst uhlíkových nanotrubic. Velmi malé průtoky (pod 15 ml/min) jsou naopak nedostatečné pro spuštění reakce růstu nanočástic. Zřejmá závislost nebyla pozorována u reakčních časů už z předešlých prací. Reakční čas tedy nemá výrazný vliv na množství či délku vyrostlých uhlíkových nanočástic. Optimální hodnotou byla tedy zkoušena doba okolo 20 minut.

Tabulka 3 obsahuje srovnání všech experimentů, včetně stručného popisu s označením nejlépe dosaženého výsledku. Nejlepší dosažený výsledek je v tabulce označený šedou barvou, teplota v peci tohoto pokusu byla 900 $^{\circ}\text{C}$ s výdrží 15 min a průtokem 40 ml/min.

Tab. 3 - Souhrn výsledků jednotlivých experimentů.

Pokus č.	Materiál	Čištění	Výsledek	Ø vláken
1.	Cuprothal	Aceton	Tvorba „destiček“	
		HCl	Tvorba „destiček“	
	Nikrothal80	Aceton	Tvorba „destiček“	
		HCl	Tvorba „destiček“ + uhl. nanotrubice	200 nm
2.	Cuprothal	Aceton	Zárodky uhl. nanotrubic	
		HCl	Tvorba „destiček“	
	Nikrothal80	Aceton	Tvorba „destiček“	
		HCl	Zárodky uhl. nanotrubic	
3.	Cuprothal	Aceton	Uhl. vlákna + uhl. nanotrubice	100 nm
		HCl	Uhl. vlákna + uhl. nanotrubice	100 nm
	Nikrothal80	Aceton	Uhl. nanotrubice („chuchvalce“)	200 nm
		HCl	Uhl. nanotrubice (kompletní pokrytí)	200 nm
4.	Cuprothal	Aceton	Uhl. nanovlákna („ostrovy“)	
		HCl	Uhl. nanovlákna („ostrovy“)	
	Nikrothal80	Aceton	Tvorba „destiček“	
		HCl	Uhl. nanotrubice	100 nm
5.	Cuprothal	Aceton	Uhl. nanotrubice + uhl. nanovlákna	100 nm
		HCl	Uhl. nanotrubice + uhl. nanovlákna	100 nm
	Nikrothal80	Aceton	Uhl. nanotrubice + uhl. nanovlákna	100 - 200 nm
		HCl	Uhl. nanotrubice + uhl. Nanovlákna	100 - 200 nm

Vzhledem ke struktuře a vlastností uhlíkových nanočástic vyrostlých na povrchu slitin drátků Nikrothal80 a Cuprothal by se mohl vyrobený materiál použít jako filtrační zařízení. Vyrostlá uhlíková nanovlákna menších rozměrů by mohla být i schopna lépe zachytávat částice (škodliviny), vhladem ke své větší ploše povrchu, nežli uhlíkové nanotrubice. Dutina uvnitř MWCNT tedy není pro účel filtru zdaleka tak důležitá, jako je důležitá celková plocha povrchu vyrostlých uhlíkových nanočástic nebo hustota porostu.

Vzhledem ke skromným laboratorním podmínkám lze výsledky ze snímků považovat za úspěch v porovnání s jinými pokusy prezentovanými v odborných vědeckých člancích, které prošly dosti složitým a mnohdy zdlouhavým procesem postupu syntézy.

5. Použitá literatura

- [1] COLEMAN Jonathan N, Khan Umar. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites*. Vol 44, 2006. 1624–1652 s. School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland.
- [2] PEKÁREK Jan. *Katodové nanostruktury v mems aplikacích* [online]. 2008. 9-67 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Czech Rep. Dostupné z WWW: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7132>.
- [3] TARAPADA Roy. *Finite Element Modeling Of Multiwalled Carbon Nanotube: A Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of*. 2010. 29 s. National institute of technology Rourkela. India.
- [4] MARTIN-GULLON Ignacio. *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor* [online]. 2006. 1572–1580 s. Oborová práce. Grupo Antolín Ingenierí'a, Nanofiber Division, Ctra. Iru' n 244, 09007 Burgos, Spain. Dostupné z WWW: http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/2282/1/articulo_2.pdf.
- [5] CHOTĚBOR Michal. *Laboratorní výroba uhlíkových nanotrubic*. 2010. 92 s. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Czech. Rep.
- [6] PARADISE Melissa. *CMaterials & Design: Carbon nanotubes – Production and industrial applications*. 2007. 1477–1489 s. Ohio Northern University, Ada, OH 45810, USA.
- [7] BENJAMIN S. Harrison. *Biomaterials 28: Carbon nanotube applications for tissue engineering*. 2007. 344–353 s. Medical Center Boulevard, Winston-Salem, NC 27157, USA.
- [8] VALENTIN N. Popov. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures: Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Within a Nonorthogonal Tight-Binding Model*. Vol 13, 2005. 45 - 52 s. Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix. France.
- [9] GULLON Martin Ignacio. *Carbon: Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. Vol 44, 2006. 1572-1580 s. University of Alicante, Spain. Dostupné z WWW: http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/2282/1/articulo_2.pdf.
- [10] KOŠŤÁKOVÁ Eva. *Uhlíkové nanotrubičky: Syntéza - výroba, vlastnosti a uplatnění*. Technická univerzita v Liberci. Czech. Rep. Dostupné z WWW: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/3.prednaska_final%20na%20web.pdf.

- [11] KOŠŤÁKOVÁ Eva. *Uhlíkové nanotrubičky: Rozdělení, struktura*. Technická univerzita v Liberci. Czech. Rep. Dostupné z WWW: <http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20_final%202010_na%20web.pdf>.
- [12] KOŠŤÁKOVÁ Eva. *Uhlíkové nanotrubičky: Vlastnosti a uplatnění*. Technická univerzita v Liberci. Czech. Rep. Dostupné z WWW: <http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/4.prednaska%20TNA_kombinovane%20studium%20LS%20%C5%A1k.rok%202009-10_Eva%20Kostakova,%20KNT,%20FT,%20TUL.pdf>.
- [13] THOMSEN Christian Electronic transition energies and vibrational properties of carbon nanotubes [online]. Physikalisches Kolloquium, 25. April 2005, [cit 2011-01-23]. Dostupné z WWW: <<http://www.physik.uni-regensburg.de/aktuell/KollSS05/Thomsen-Vortrag.htm>>
- [14] Rensselaer Polytechnic Institute. Fitter frames: Nanotubes boost structural integrity of composites [online]. 26 March, 2009. [cit 2011-02-12]. Dostupné z WWW:<<http://esciencenews.com/articles/2009/03/26/fitter.frames.nanotubes.boost.structural.integrity.composites>>
- [15] KRCHŇÁK Tomáš. OLED jako žvýkačka [online]. 12. květen 2009. [cit 2011-03-10]. Dostupné z WWW:<<http://extrahardware.cnews.cz/novinky?page=75&%24Version=1&%24Path=>>
- [17] RWE GasNet. Centrální laboratoř pro kvalitu plynů [online]. [cit 2011-03-11]. Dostupné z WWW:<<http://www.rwe-gasnet.cz/cs/kvalita-plynu/gas/>>
- [18] KNTL a.s. Dodavatel topných produktů a materiálů [online]. [cit 2011-03-12]. Dostupné z WWW:<<http://www.kntl.cz/produkty/kanthal-topne-odporove-slitiny.html>>
- [19] KNTL a.s. Dodavatel topných produktů a materiálů [online]. [cit 2011-03-12]. Dostupné z WWW:<<http://www.kntl.cz/produkty/kanthal-termoclankovy-drat.html>>

6. Seznam příloh

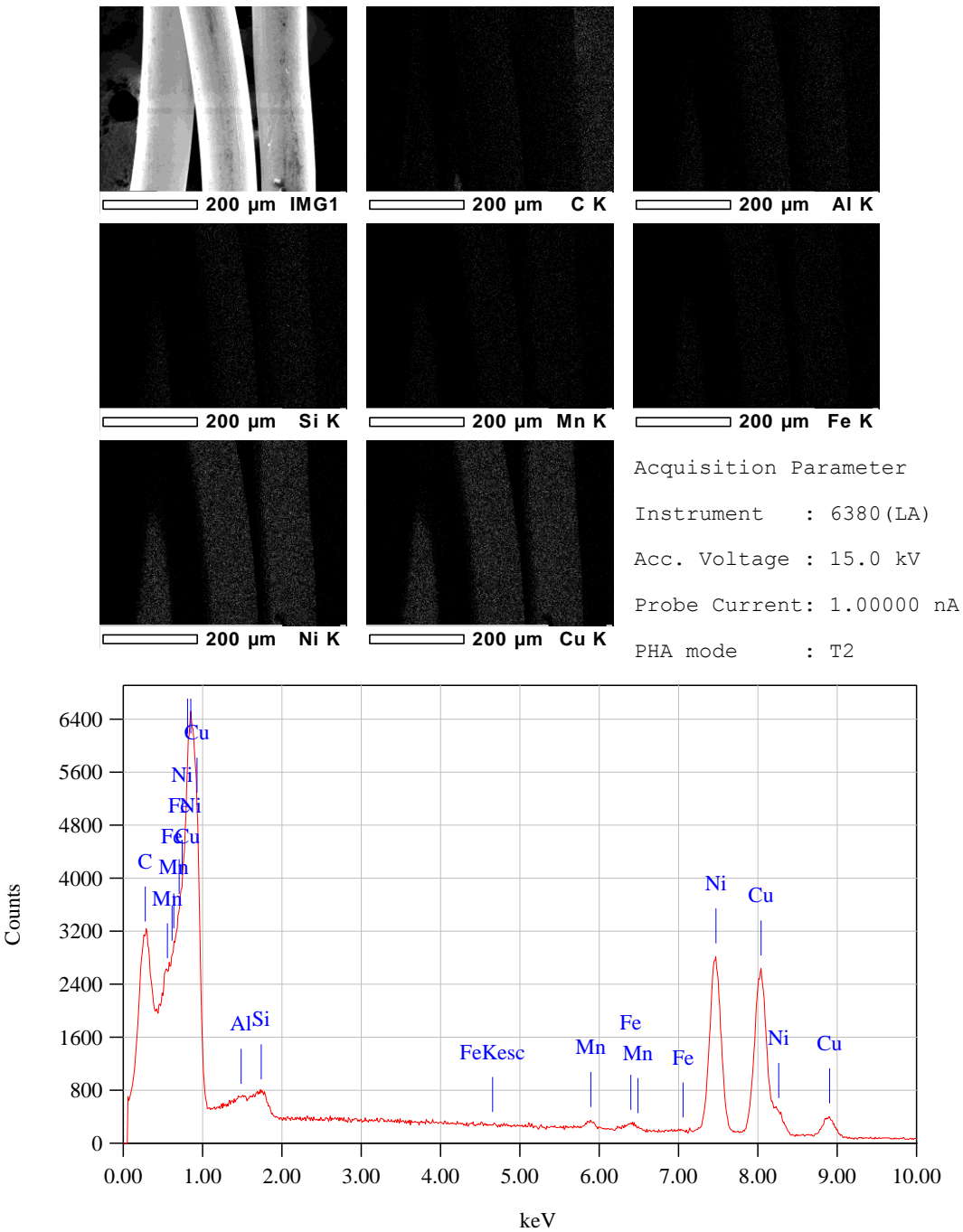
PŘÍLOHA 1 – Výsledky EDS drátu Cuprothal očištěného acetonem.

PŘÍLOHA 2 – Výsledky EDS drátu Cuprothal leptaného v HCl.

PŘÍLOHA 3 – Výsledky EDS drátu Nikrothal80 očištěného acetonem.

PŘÍLOHA 4 – Výsledky EDS drátu Nikrothal80 leptaného v HCl.

PŘÍLOHA 1 – Výsledky EDS drátu Cuprothal očištěného acetonem.

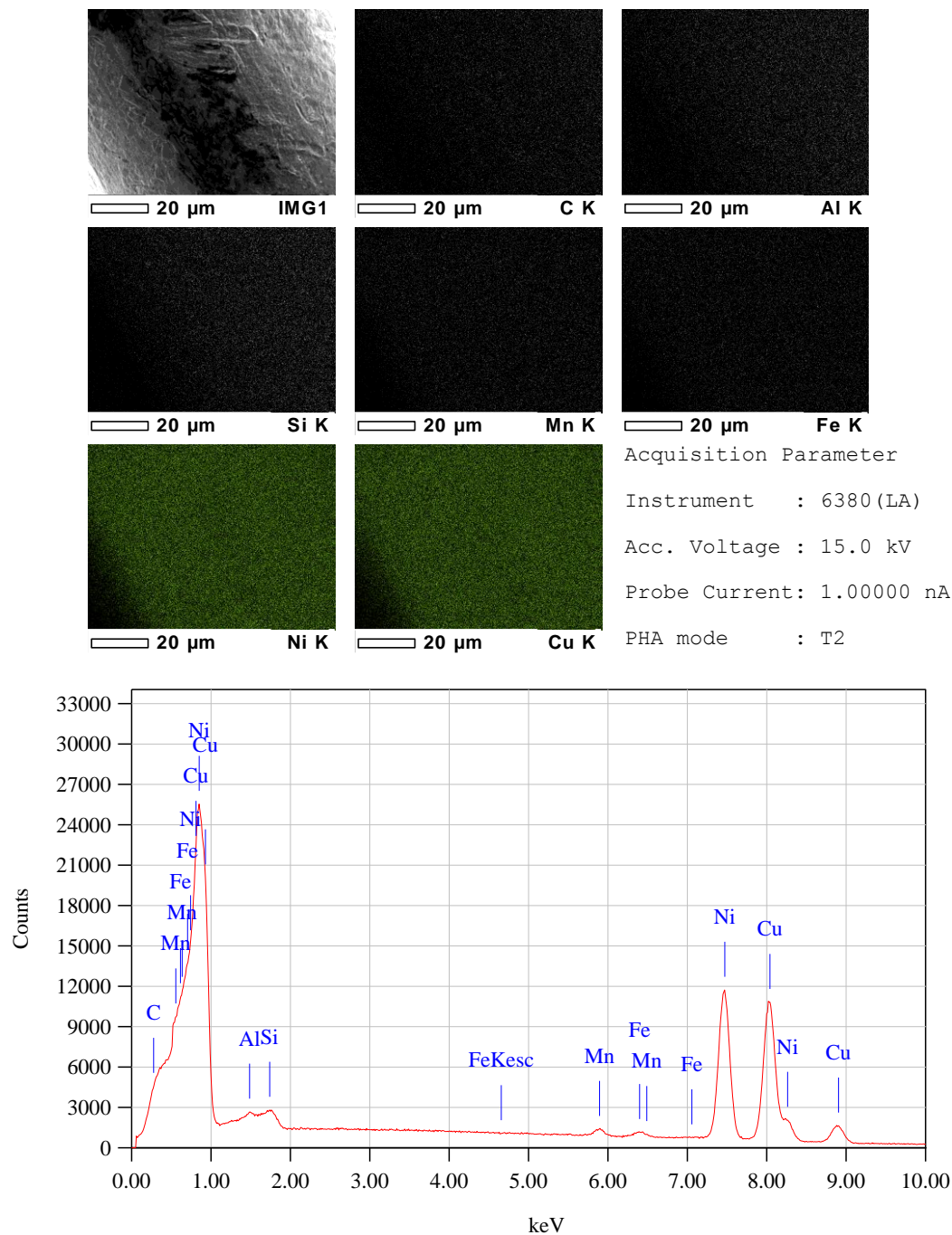


Thin Film Standerdless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3621

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%	K
C K	0.277	2.11	3193.80	0.01	9.84	0.6029
Al K	1.486	0.10	514.41	0.66	0.22	0.1842
Si K	1.739	0.15	746.68	0.50	0.31	0.1888

PŘÍLOHA 2 – Výsledky EDS drátu Cuprothal leptaného v HCl.

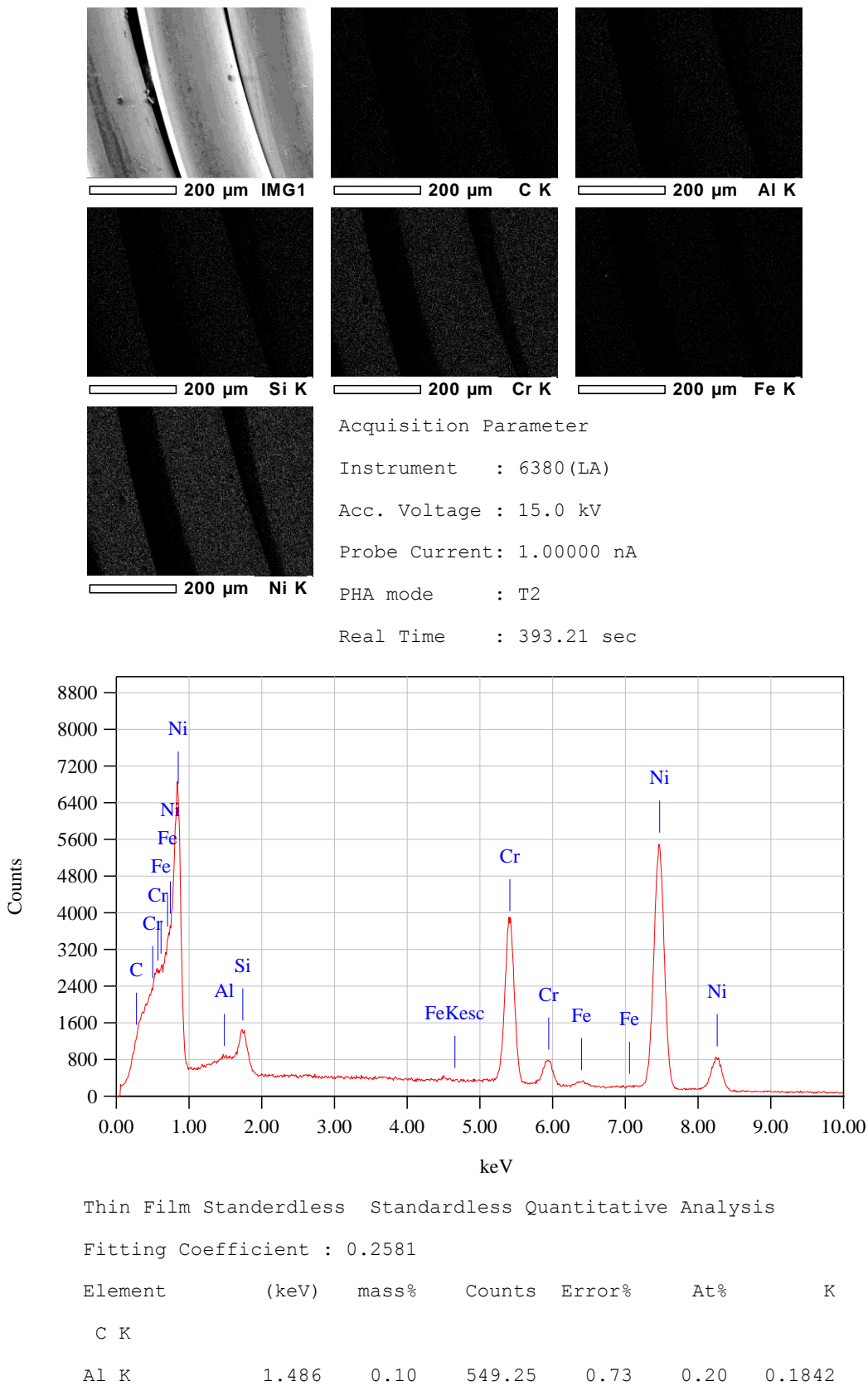


Thin Film Standerdless Standardless Quantitative Analysis

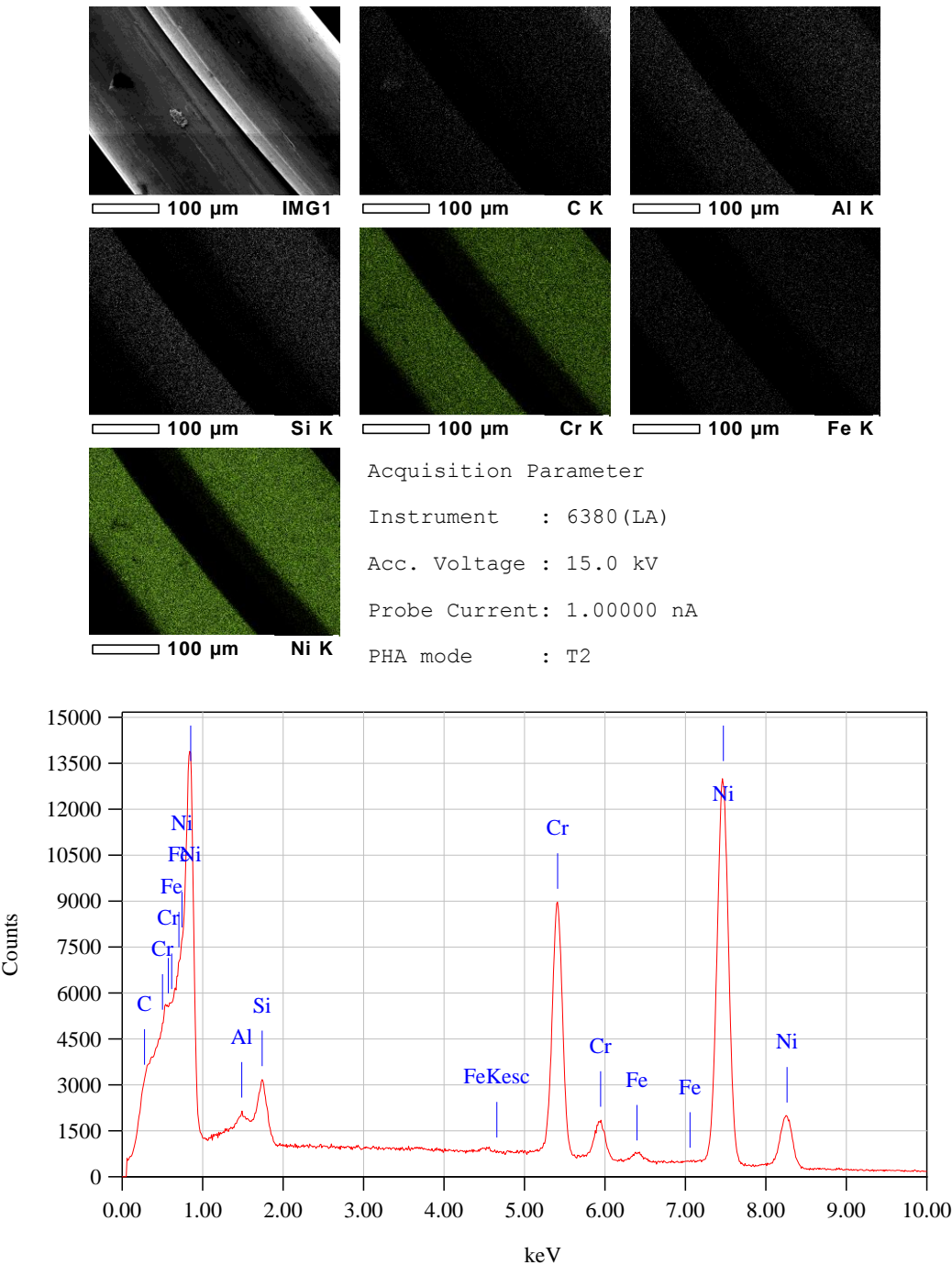
Fitting Coefficient : 0.2812

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%	K
C K	0.277	0.25	1575.65	0.09	1.26	0.6029
Al K	1.486	0.13	2653.76	0.43	0.29	0.1842
Si K	1.739	0.14	2709.92	0.46	0.29	0.1888

PŘÍLOHA 3 – Výsledky EDS drátu Nikrothal80 očištěného acetonem.



PŘÍLOHA 4 – Výsledky EDS drátu Nikrothal80 leptaného v HCl.



Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.2394

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%	K
C K	0.277	0.38	1595.62	0.07	1.78	0.6029
Al K	1.486	0.17	2323.94	0.38	0.35	0.1842